



***Facultad
de
Ciencias***

**DATACIÓN POR EL MÉTODO
URANIO-TORIO**
(Uranium-Thorium dating method)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Jose Luis Barrio Martínez

Director: Ángel Mañanes Pérez

Co-Director: Saturnino Marcos Marcos

Septiembre - 2021

Índice general

1. Objetivos	1
2. Método de datación Uranio-Torio	6
2.1. Decaimiento de un padre radiactivo a un hijo estable	6
2.2. Cadenas radiactivas	7
2.3. Ecuaciones de Bateman	9
2.4. Equilibrio Secular	11
2.5. Cadena de ^{238}U y ^{230}Th	12
2.5.1. Isótopos de la cadena	12
2.5.2. Geoquímica del Uranio y Torio	14
2.6. Ecuaciones de Bateman para condiciones generales	14
2.7. Aproximación de Hoffmann	15
2.8. Contaminación de las muestras: Corrección detrítica	18
3. Cuevas Ibéricas	19
3.1. Preparación de muestras y toma de medidas experimentales	19
3.1.1. Métodos del instituto Max Planck de la evolución antropológica	19
3.1.2. Métodos de las instalaciones de geoquímica analítica de ciencias oceánicas y terrestres de la Universidad de Southampton	20
3.2. Masas y cocientes de actividades medidos	21
3.3. Cálculo de las edades y errores de las muestras	22
3.3.1. Cálculo de las edades a partir de la aproximación de Hoffmann	22
3.3.2. Cálculo de los errores de las edades	23
3.4. Cálculo de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	25
3.5. Cálculo del error de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	26
3.6. Corrección detrítica de los resultados	28
3.6.1. Corrección de las medidas	28
3.6.2. Corrección de los errores en las medidas	30
3.6.3. Corrección detrítica de las edades	32
3.6.4. Corrección detrítica de los errores de las edades	33
3.6.5. Corrección detrítica de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	35
3.6.6. Corrección detrítica de los errores en la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	36
4. Cuevas de Indonesia	38
4.1. Resultados de las edades de las muestras	39
4.1.1. Edades de las muestras	39
4.1.2. Errores de las edades de las muestras	40

4.1.3.	Corrección detrítica de las edades	41
4.1.4.	Corrección detrítica de los errores de las edades	44
4.2.	Cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	46
4.2.1.	Obtención del cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	46
4.2.2.	Error en el cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	47
5.	Conclusiones	48
	Bibliografía	51

Capítulo 1

Objetivos

La meta y objetivo principal de este trabajo es comprender el funcionamiento del método de datación ^{238}U - ^{230}Th desde los primeros principios de la física. Partiendo de conceptos como el decaimiento radiactivo, las cadenas de isótopos o las ecuaciones de Bateman se va a desarrollar el método comprendiendo las aproximaciones y ecuaciones necesarias para alcanzar una expresión denominada como la aproximación de Hoffmann que permite conocer la edad de las muestras a partir de medidas de las concentraciones actuales de ciertos isótopos radiactivos como son el ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th pertenecientes a la cadena del Uranio ^{238}U así como la de ^{232}Th .

Una vez comprendido el método se tratará de entender y realizar una aproximación de la corrección detrítica para poder aplicarla a los resultados que se obtengan de las muestras. Para entender dicha corrección se recurrirá a la geoquímica del ^{238}U y el ^{230}Th para así conocer en qué grado los fenómenos de la naturaleza pueden contaminar las muestras y producir una variación de los resultados de datación obtenidos aplicando el método.

Se van a utilizar los datos experimentales de las concentraciones publicados en dos artículos contrastados para reproducir los resultados de las dataciones y comprobar de esta forma que hemos entendido correctamente la aplicación del método de datación de U-Th. Los dos artículos seleccionados se indican a continuación y ambos presentan la particularidad de obtener dataciones para algunas de las pinturas de edades muy superiores a lo que se venía admitiendo en la comunidad científica.

- **“Iberian Cave Art [1]”**: Este primer artículo trata sobre la datación de pinturas prehistóricas de cuevas situadas en la península Ibérica. El artículo data muestras de cuevas situadas en Cantabria, Andalucía y Extremadura. De las tres cuevas únicamente se estudiará el conjunto de muestras datado de la cueva de “La Pasiega” situada en Cantabria que será el principal objeto de estudio de este trabajo.

La cueva de “La Pasiega” está dividida en diferentes sectores y galerías como se muestra en la Figura 1.1. De la extensión total de la cueva la zona más interesante es la galería C donde situada la pintura de la Figura 1.2 de la que se tomaron la gran parte de las muestras analizadas. Para las muestras tomadas de esta cueva en el artículo se dan los resultados que se muestran en las tablas presentadas en las Figuras 1.3 y 1.4. Es una tabla muy completa y reproducirla al completo será el gran reto del presente trabajo, es decir, utilizando los valores experimentales indicados en la Tabla obtener las dataciones y las estimaciones de las concentraciones iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondientes.

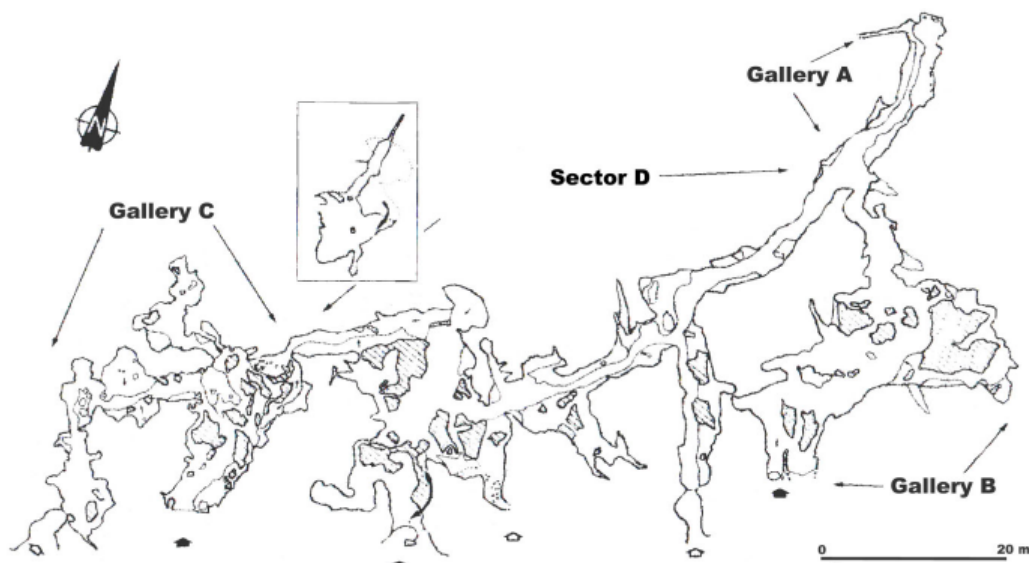


Figura 1.1: Mapa topográfico de la cueva de "La Pasiega" situada en la provincia de Cantabria. En la mapa se muestra la división de la cueva en secciones y galerías y la escala que da una longitud aproximada de la cueva de 120m.

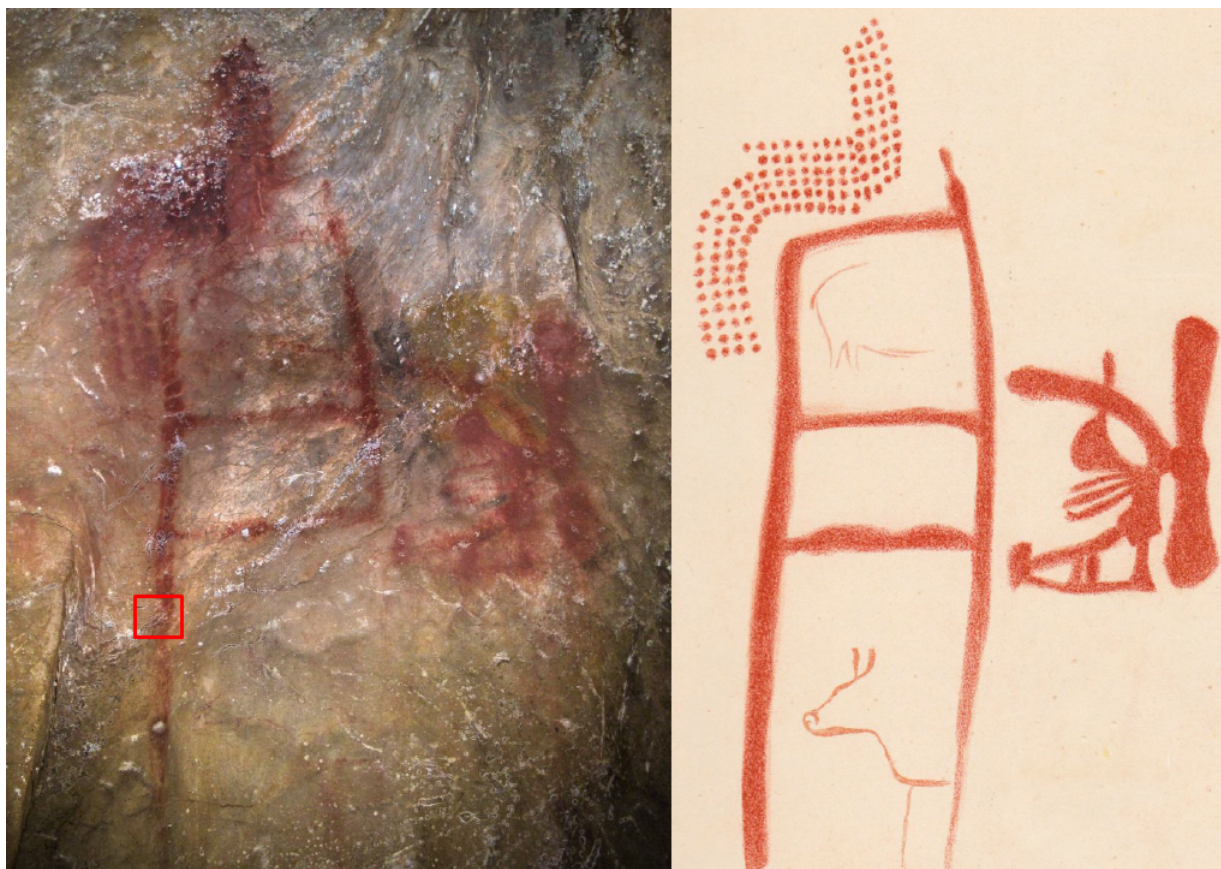


Figura 1.2: Pintura de La Pasiega formada por trazos, figuras rectangulares, zoomorfos incompletos y un panel de puntos. El cuadrado rojo representa la región donde se tomaron las muestras del conjunto PAS 34. La parte derecha de la figura es una reconstrucción de la pintura original realizada por Breuil [2].

<i>Spl ID</i>	<i>Lab ID</i>	^{238}U [ng/g]	^{232}Th [ng/g]	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	<i>Age</i> uncorrected [ka]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ini}}$ uncorrected	<i>Age</i> corrected [ka]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ini}}$ corrected
PAS 33a	UEVA 174	1205.36 ± 76.53	7.76 ± 0.51	0.0021 ± 0.00002	28.27 ± 0.76	0.0595 ± 0.0018	4.2495 ± 0.0078	1.54 ± 0.05	4.2636 ± 0.0079	1.49 ± 0.05	4.2687 ± 0.0083
PAS 33c	UEVA 175	1799.10 ± 377.05	5.03 ± 1.01	0.0009 ± 0.000008	124.09 ± 1.85	0.1134 ± 0.0019	4.0552 ± 0.0077	3.09 ± 0.05	4.0820 ± 0.0078	3.07 ± 0.05	4.0841 ± 0.0079
PAS 34a	UEVA 176	289.29 ± 9.06	40.81 ± 1.29	0.0461 ± 0.0001	32.82 ± 0.21	1.5149 ± 0.0106	3.7694 ± 0.0082	52.52 ± 0.47	4.2126 ± 0.0092	51.56 ± 1.09	4.3266 ± 0.0562
PAS 34b	UEVA 309	215.56 ± 7.43	36.00 ± 1.22	0.0548 ± 0.0001	28.28 ± 0.19	1.5453 ± 0.0121	3.6744 ± 0.0094	55.53 ± 0.56	4.1288 ± 0.0105	54.36 ± 1.39	4.2616 ± 0.0654
PAS 34c	UEVA 177	178.31 ± 8.31	152.93 ± 7.10	0.2803 ± 0.0006	7.25 ± 0.07	2.0348 ± 0.0213	3.4591 ± 0.0092	85.79 ± 1.28	4.1338 ± 0.0141	79.66 ± 14.90	4.9705 ± 0.4511
PAS 35a	BIG-UTh-A 1282	747.99 ± 35.55	9.54 ± 0.48	0.0042 ± 0.00004	7.51 ± 0.27	0.0314 ± 0.0012	4.0833 ± 0.0077	0.84 ± 0.03	4.0907 ± 0.0078	0.75 ± 0.05	4.1002 ± 0.0094
PAS 35c	BIG-UTh-A 1283	508.65 ± 11.64	4.62 ± 0.13	0.0030 ± 0.00003	14.59 ± 0.34	0.0434 ± 0.0012	4.0177 ± 0.0080	1.18 ± 0.03	4.0278 ± 0.0081	1.12 ± 0.04	4.0345 ± 0.0089
PAS 36a	UEVA 178	108.99 ± 2.88	2.40 ± 0.06	0.0072 ± 0.00005	48.57 ± 0.78	0.3507 ± 0.0053	2.2893 ± 0.0067	17.88 ± 0.29	2.3562 ± 0.0070	17.61 ± 0.31	2.3630 ± 0.0080
PAS 36b	UEVA 179	103.82 ± 1.73	4.16 ± 0.08	0.0131 ± 0.00008	27.08 ± 0.41	0.3551 ± 0.0049	2.2819 ± 0.0063	18.19 ± 0.27	2.3495 ± 0.0065	17.70 ± 0.34	2.3619 ± 0.0096

Figura 1.3: Primera parte de la tabla de resultados obtenida en la cueva de “La Pasiega” situada en Cantabria. En la tabla de muestran los resultados obtenidos para las primeras 9 muestras analizadas. Se indica con un recuadro en verde los valores de las concentraciones medidos experimentalmente y con un recuadrado en rojo los resultados obtenidos con el método de datación U-Th usado por los autores.

PAS 37a	UEVA 182	504.87 ± 11.86	12.87 ± 0.31	0.0083 ± 0.00004	21.86 ± 0.18	0.1823 ± 0.0015	3.9407 ± 0.0071	5.14 ± 0.04	3.9838 ± 0.0071	4.96 ± 0.09	4.0022 ± 0.0123
PAS 37b	UEVA 183	572.25 ± 14.24	6.16 ± 0.16	0.0035 ± 0.00002	54.67 ± 0.60	0.1927 ± 0.0019	3.9250 ± 0.0072	5.46 ± 0.06	3.9706 ± 0.0072	5.39 ± 0.06	3.9783 ± 0.0084
PAS 38	UEVA 184	818.24 ± 38.55	13.62 ± 0.60	0.0054 ± 0.00003	11.36 ± 0.19	0.0619 ± 0.0010	2.9292 ± 0.0060	2.33 ± 0.04	2.9419 ± 0.0060	2.16 ± 0.09	2.9495 ± 0.0074
PAS 39a	UEVA 185	947.23 ± 16.41	2.57 ± 0.05	0.0009 ± 0.000005	166.11 ± 1.23	0.1476 ± 0.0010	3.1821 ± 0.0054	5.16 ± 0.04	3.2142 ± 0.0054	5.13 ± 0.04	3.2156 ± 0.0055
PAS 39b	UEVA 186	1041.25 ± 24.11	0.62 ± 0.02	0.0002 ± 0.000001	1091.00 ± 9.13	0.2110 ± 0.0013	3.1364 ± 0.0054	7.55 ± 0.05	3.1824 ± 0.0055	7.54 ± 0.05	3.1827 ± 0.0055

Figura 1.4: Segunda parte de la tabla de resultados obtenida en la cueva de “La Pasiega” situada en Cantabria. En la tabla de muestran los resultados obtenidos para las últimas 5 muestras analizadas. Se indica con un recuadro en verde los valores de las concentraciones medidos experimentalmente y con un recuadrado en rojo los resultados obtenidos con el método de datación U-Th usado por los autores.

• **“Indonesian Pleistocene cave [3]”**: Este segundo artículo trata sobre la datación de pinturas prehistóricas de cuevas situadas en isla de Sulawesi, la onceava isla mas grande del mundo y la mas grande y antigua de la región de Wallacea que es la zona oceánica que separa Asia y Australia. Es una zona con que tiene muchos indicios de actividad humana ya que cuenta con más de 90 localizaciones con arte en rocas y varias cuevas que sirvieron como hogar o refugio como “Leang Burung” y “Leang Sakapao”.

En estas cuevas las pinturas rupestres no están tan bien conservadas como en la cueva de “La Pasiega” pero sin ninguna duda son claros indicios de actividad humana en la zona. Algunos ejemplos de pinturas analizadas son “Leang Timpuseng” con formas de animales y una mano que

se muestra en la Figura 1.5 o las pinturas de “Leang Jarie” en las que se pueden distinguir lo que parecen ser 2 manos en la figura 1.6. La tabla de resultados que ofrece este artículo se puede observar en la Figura 1.7 que también ofrece muchos resultados interesantes.

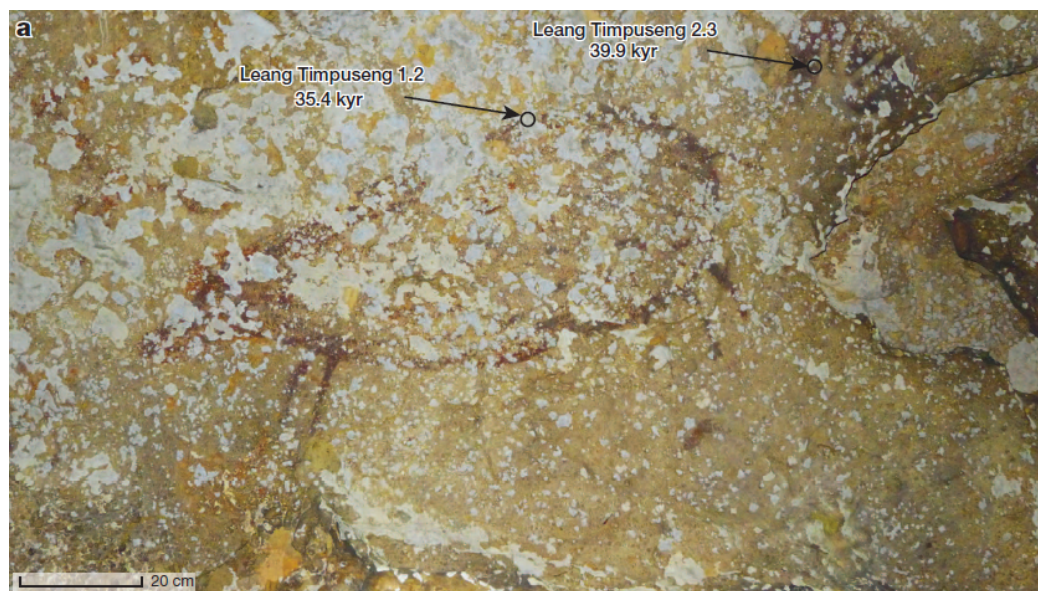


Figura 1.5: Fotografía de las pinturas situadas en “Leang Timpuseng”, en la fotografía se puede observar un zoomorfo que, a pesar de estar bastante deteriorado, se puede afirmar que se corresponde con un “Babirusa hembra”, una especie de línea roja que representa la superficie del suelo y una mano.

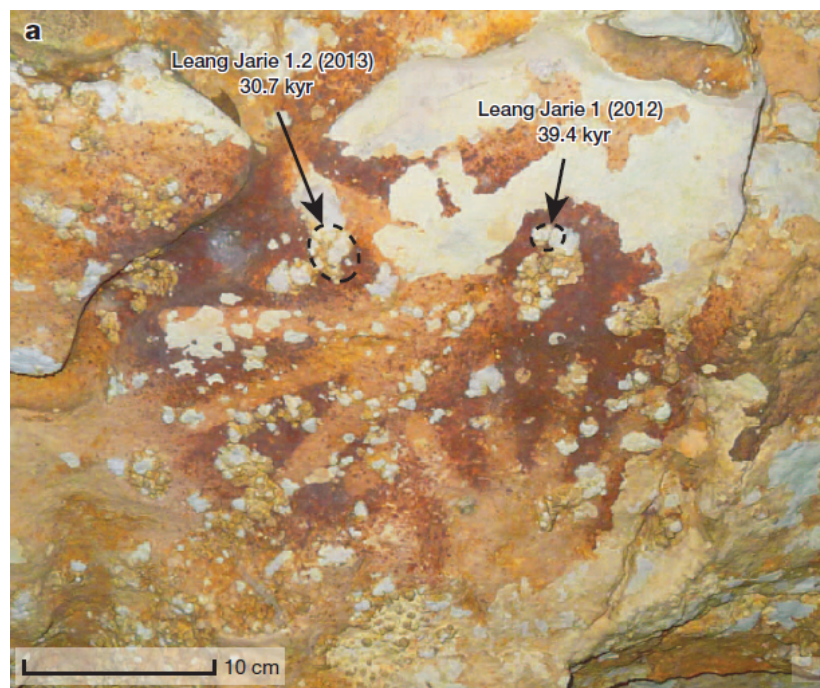


Figura 1.6: Fotografía de las pinturas situadas en “Leang Jarie”, en la fotografía se puede observar la forma de dos manos. Estas manos forman parte de un panel mucho más grande con unas dimensiones de 4 m de ancho y 1.5 m de alto.

Sample	Site	Description	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Uncorrected age (kyr)	+2 σ (kyr)	-2 σ (kyr)	Corrected age (kyr)	+2 σ (kyr)	-2 σ (kyr)	Initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
LL3.2	Leang Lompoa	Overlies hand stencil	0.1525 \pm 0.0022	1.0067 \pm 0.0014	137	17.87	0.27	0.28	17.77	0.42	0.42	1.0070 \pm 0.0014
LB2.3	Leang Barugayya 1	Overlies hand stencil	0.1624 \pm 0.0077	0.9812 \pm 0.0027	858	20.00	1.00	1.00	19.70	1.00	1.00	0.9801 \pm 0.0028
LB3.3	Leang Barugayya 1	Overlies hand stencil	0.2004 \pm 0.0214	0.9799 \pm 0.0025	428	24.90	2.90	2.90	24.90	3.10	3.00	0.9784 \pm 0.0026
GJ2.2	Gua Jing	Overlies hand stencil	0.1996 \pm 0.0044	0.9943 \pm 0.0009	50	24.40	0.60	0.59	24.00	1.10	1.10	0.9939 \pm 0.0009
LB1.2	Leang Barugayya 1	Overlies hand stencil	0.2308 \pm 0.0211	0.9831 \pm 0.0025	360	29.10	3.00	2.90	29.10	3.20	3.10	0.9817 \pm 0.0028
LL1.3	Leang Lompoa	Overlies hand stencil	0.2322 \pm 0.0030	1.0128 \pm 0.0024	121	28.31	0.44	0.43	28.10	0.66	0.67	1.0138 \pm 0.0025
LL2.2	Leang Lompoa	Overlies hand stencil	0.2391 \pm 0.0064	1.0065 \pm 0.0007	133	29.50	0.92	0.89	29.30	1.20	1.10	1.0070 \pm 0.0008
GJ1.3	Gua Jing	Sequence of aliquots	0.2525 \pm 0.0048	0.9998 \pm 0.0010	31	31.70	0.69	0.69	30.90	1.70	1.80	0.9998 \pm 0.0011
LS1.2	Leang Sampeang	Overlies hand stencil	0.2549 \pm 0.0044	0.9823 \pm 0.0007	324	32.70	0.66	0.65	32.60	0.76	0.76	0.9806 \pm 0.0007
LJ2	Leang Jarie	Overlies hand stencil	0.2738 \pm 0.0022	0.9942 \pm 0.0010	422	35.04	0.32	0.32	34.98	0.41	0.41	0.9935 \pm 0.0011
LT1.2	Leang Timpuseng	Overlies babirusa painting	0.2927 \pm 0.0100	1.0163 \pm 0.0023	682	37.00	1.50	1.50	36.90	1.60	1.50	1.0181 \pm 0.0025
LB4.2	Leang Barugayya 2	Overlies undetermined animal figure	0.3481 \pm 0.0385	1.0080 \pm 0.0042	18	46.00	6.40	6.20	44.00	9.10	8.30	1.0091 \pm 0.0046
LJ1	Leang Jarie	Overlies hand stencil	0.3006 \pm 0.0018	0.9839 \pm 0.0014	1,474	39.69	0.29	0.30	39.67	0.32	0.32	0.9820 \pm 0.0015
LT2.3	Leang Timpuseng	Overlies hand stencil	0.3177 \pm 0.0055	1.0156 \pm 0.0011	2,845	40.80	0.83	0.83	40.70	0.87	0.84	1.0175 \pm 0.0013

Figura 1.7: Tabla de resultados obtenida en las cuevas de la "Sulawesi" situadas en Indonesia. En la tabla de muestran los resultados obtenidos para las 14 muestras analizadas situadas en diferentes cuevas de la zona, la edad con su error, la concentración inicial así como el resultado de la edad y su error una vez aplicada la corrección detrítica, todo ello enmarcado en un cuadrado rojo. Para cada muestra se muestran las mediciones de los cocientes de actividades de isótopos de la cadena del ^{238}U enmarcados en un recuadro verde.

Capítulo 2

Método de datación Uranio-Torio

El método de datación Uranio-Thorio tiene un gran número de aplicaciones de gran importancia y a priori se podría pensar que su desarrollo y base teórica se sustentan en fenómenos o conceptos poco habituales o difíciles de comprender. Sin embargo, como se va a ver en este capítulo, el método se puede desarrollar a partir de los primeros principios de la radiofísica siguiendo procedimientos de fácil entendimiento [5].

2.1. Decaimiento de un padre radiactivo a un hijo estable

El ritmo de decaimiento de un núcleo padre inestable es proporcional al número de átomos restante en cualquier tiempo t :

$$-\frac{dN}{dt} \propto N \quad (2.1)$$

donde dN/dt es el ritmo de cambio del número de átomos padre. Esta proporcionalidad se puede convertir en una igualdad introduciendo la constante de proporcionalidad λ que comúnmente se denomina como constante de decaimiento o desintegración. Esta constante representa la probabilidad de que un átomo decaiga en una unidad establecida de tiempo y con ella se puede describir el ritmo de decaimiento de un núcleo radiactivo como muestra la siguiente ecuación:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.2)$$

Reagrupando los términos de la ecuación anterior e integrando se llega a la siguiente expresión:

$$-\ln N = \lambda t + C \quad (2.3)$$

Donde C es una constante de integración que puede obtenerse resolviendo para el instante $t=0$ en el que $N=N_0$, de modo que:

$$C = -\ln N_0 \quad (2.4)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.4 y resolviendo la integral se lleva a la siguiente expresión:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.5)$$

La ecuación obtenida permite conocer cuantos átomos del padre radiactivo quedan del número original N_0 , que eran los presentes en $t=0$, en cualquier instante de tiempo t . Asumiendo que el

número de átomos hijo estables en el instante de tiempo inicial $t=0$ es cero, entonces se puede definir el numero de átomos hijo estables producido por el padre radiactivo en cualquier instante de tiempo t como:

$$H = N_0 - N \quad (2.6)$$

siempre asumiendo que no se introducen y no se pierden átomos hijo de modo que el cambio en el numero de átomos padre es debido únicamente al proceso de decaimiento radiactivo. Combinando la expresión 2.6 con la 2.5 se obtiene:

$$H = N_0(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.7)$$

Para ilustrar mejor todas estas ecuaciones e información en la Figura 2.1 se puede observar el decaimiento exponencial de un padre radiactivo a un hijo estable suponiendo una cantidad inicial de 100 átomos del padre radiactivo y 0 del hijo estable. En la representación se han indicado en el eje de tiempos los periodos correspondientes a las sucesivas vidas medias pudiéndose así observar como después de la primera vida media el numero de átomos isótopo padre se reduce a 50 mientras que el del hijo aumenta a 50, después del segundo el padre se reduce a 25 y el hijo aumenta a 75 y así sucesivamente.

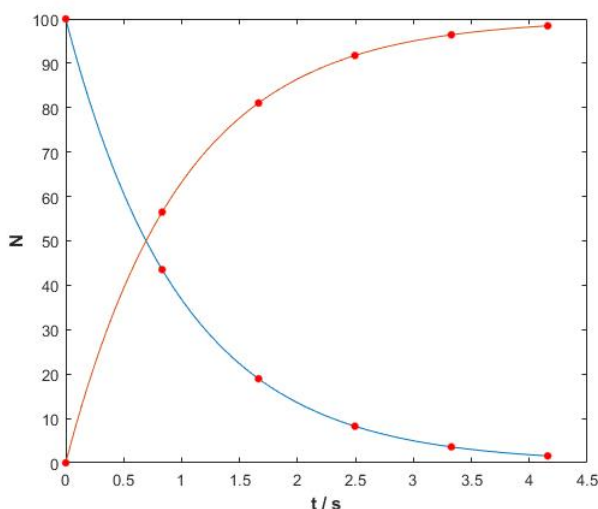


Figura 2.1: Ejemplo de decaimiento de una muestra con 100 núcleos radiactivos padre (Línea azul) a un hijo estable (Línea naranja) en función del tiempo. Los puntos rojos simbolizan las sucesivas vidas medias, se puede observar que en el caso del padre radiactivo para $t=\infty \rightarrow N = 0$ y en caso del hijo estable para $t=\infty \rightarrow N = N_0$

2.2. Cadenas radiactivas

El decaimiento sucesivo de padres a hijos también radiactivos puede dar lugar a la formación cadenas de desintegraciones radiactivas o cadenas radiactivas. Es mucho más complicado estudiar la evolución de estas cadenas de isótopos con el tiempo que el caso previo de un único padre radiactivo a un hijo estable ya que ahora el hijo no tiene por qué ser estable y puede dar lugar por medio de desintegraciones a un nuevo isótopo y así sucesivamente dando lugar a la cadena. Evidentemente, ahora el ratio de desintegración de un isótopo de la cadena influye en todos los demás y hay que desarrollar matemáticamente nuevas expresiones que permitan caracterizar la cadena.

Vamos a comenzar considerando el caso de la cadena radiactiva más sencilla en la que un padre radiactivo N_1 decae a un hijo radiactivo N_2 que a su vez decae en otro hijo N_3 . El ritmo de desintegración del padre N_1 se puede describir fácilmente a partir de la ecuación 2.8 ya que no existen otros isótopos anteriores a él:

$$-\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 \quad (2.8)$$

El ritmo de decaimiento del isótopo N_2 se puede expresar como la diferencia entre el ritmo al que se produce a partir de N_1 y su propio ritmo de decaimiento:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (2.9)$$

Donde λ_1 y λ_2 son las constantes de decaimiento de cada isótopo y N_1 y N_2 el número de átomos restante en cualquier instante de tiempo t . Por otro lado, se sabe que el número de átomos N_1 restante en cada instante venía dado por la ecuación 2.5. Sustituyendo dicha ecuación en la expresión 2.9 y reordenando los términos se obtiene:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 - \lambda_1 \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (2.10)$$

Donde $N_1(0)$ es el número de átomos inicial de N_1 . La ecuación resultante es una ecuación diferencial que fue resuelta por primera vez por Bateman en 1910 y cuyo resultado tiene la siguiente forma:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(0) \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (2.11)$$

Para entender mejor el impacto que puede tener, sobre todo en procesos de datación, la presencia inicial de otros isótopos radiactivos de la cadena en la Figura 2.2 se puede observar la comparativa del cociente de actividades N_2/N_1 en el caso de la ecuación 2.11 considerando la presencia inicial o no del isótopo N_2 .

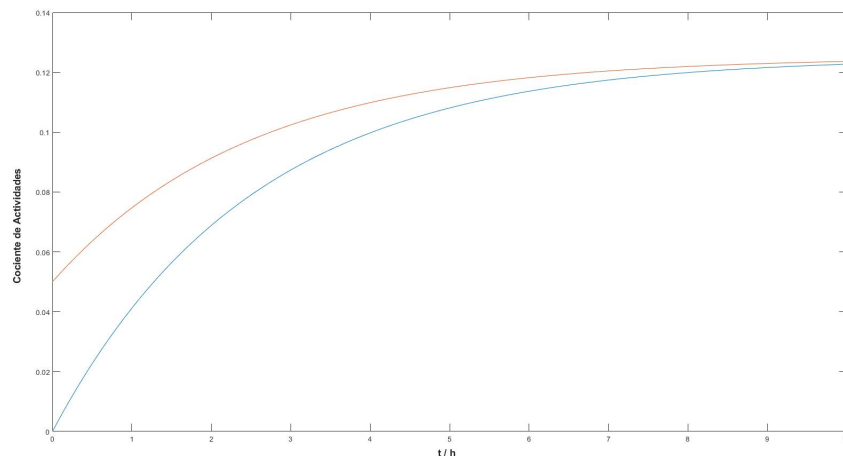


Figura 2.2: Ejemplo de evolución del cociente de actividades en función del tiempo de una cadena formada por 2 isótopos con una cantidad del isótopo padre inicial de 100 núcleos radiactivos ($N_1(0)$) y una cantidad inicial del hijo radiactivo $N_2(0)=0$ (En azul) y $N_2(0)=10$ (En naranja). Los valores empleados como constantes de desintegración son $\lambda_1 = 0.1h^{-1}$, $\lambda_2 = 0.5h^{-1}$.

2.3. Ecuaciones de Bateman

El caso general de una cadena de desintegración de núcleos radiactivos de la forma $N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \dots N_n$, donde N_n es un núcleo que puede ser estable o no, fue resuelto por Bateman en 1910. La solución, para el número de átomos radiactivos de cada miembro de la cadena como una función del tiempo con la condición $N_2(0) = N_3(0) = \dots = N_n(0) = 0$, tiene la forma:

$$N_n = C_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + C_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} + \dots + C_n \cdot e^{-\lambda_n t} \quad (2.12)$$

Donde C_1 y C_2 son funciones de la siguiente forma:

$$C_1 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{n-1} \cdot N_1(0)}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1) \cdot \dots \cdot (\lambda_n - \lambda_1)}$$

$$C_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{n-1} \cdot N_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (\lambda_3 - \lambda_2) \cdot \dots \cdot (\lambda_n - \lambda_2)}$$

Con estas ecuaciones es posible obtener el número de átomos de cada miembro de la cadena en cualquier instante de tiempo t asumiendo que inicialmente solo estaba presente el isótopo padre. Esta ecuación presenta la ventaja de que es muy polivalente y se puede ajustar a nuevos escenarios. Por ejemplo, vamos a suponer que en la cadena previa, el segundo isótopo hijo N_3 también es radiactivo. Tomando la ecuación 2.12 quedaría que:

$$N_3 = C_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + C_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} + C_3 \cdot e^{-\lambda_3 t} \quad (2.13)$$

$$C_1 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0)}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1)}$$

$$C_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (\lambda_3 - \lambda_2)}$$

$$C_3 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0)}{(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot (\lambda_1 - \lambda_3)}$$

Se puede obtener la ecuación completa sustituyendo las funciones C en la expresión de N quedando entonces:

$$N_3 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1)} \quad (2.14)$$

Ahora vamos a suponer que el tercer hijo del decaimiento no es radiactivo si no que es estable, para adaptar la ecuación es tan sencillo como poner $\lambda_3 = 0$ ya que no se desintegra y reordenar la ecuación con lo que se obtiene:

$$N_3 = N_1(0) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} - \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \quad (2.15)$$

En la Figura 2.3 se puede observar un ejemplo de la evolución del número de átomos en una cadena de 5 isótopos con el tiempo siendo los cuatro primeros radiactivos y el quinto y último estable.

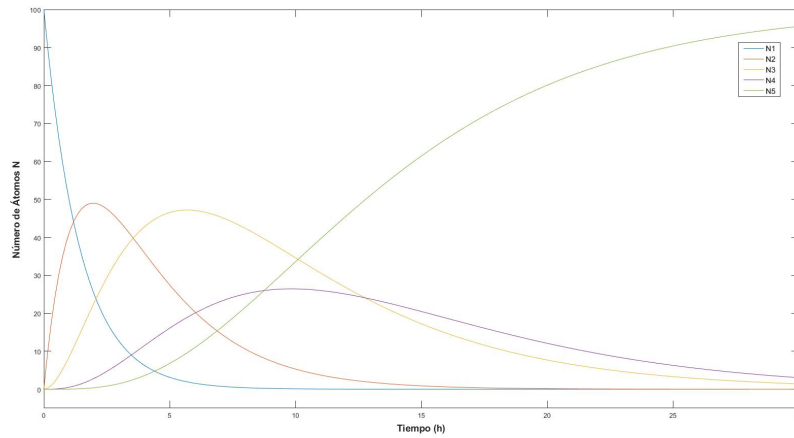


Figura 2.3: Ejemplo de evolución del número de átomos en función del tiempo de una cadena formada por 5 isótopos con una cantidad del isótopo padre inicial de 100 núcleos radiactivos ($N_1(0)$) y el resto de isótopos $N_n = 0$. Los valores empleados como constantes de desintegración son $\lambda_1 = 0.693h^{-1}$, $\lambda_2 = 0.346h^{-1}$, $\lambda_3 = 0.173h^{-1}$, $\lambda_4 = 231h^{-1}$ y $\lambda_5 = 0h^{-1}$.

Observando la Figura 2.3 uno puede darse cuenta a primera vista que el número de átomos de los isótopos de la cadena inicialmente crece hasta alcanzar un máximo y luego decrecen por lo que para cada cantidad de un descendiente hay dos posibles valores de la edad, es decir no podríamos datar la muestra unívocamente. Aunque se verá en los próximos apartados es conveniente indicar que tanto en este como en otros métodos de datación como el método ^{235}U - ^{207}Pb [6] nunca se trabaja con el número de átomos sino con las actividades relativas al isótopo padre de la cadena. En la Figura 2.4 se muestra la situación de la Figura 2.3 traduciendo el número de átomos a actividad multiplicando en cada caso por la constante de decaimiento y dividiendo entre la actividad del primer isótopo de la cadena ($N_1\lambda_1$)

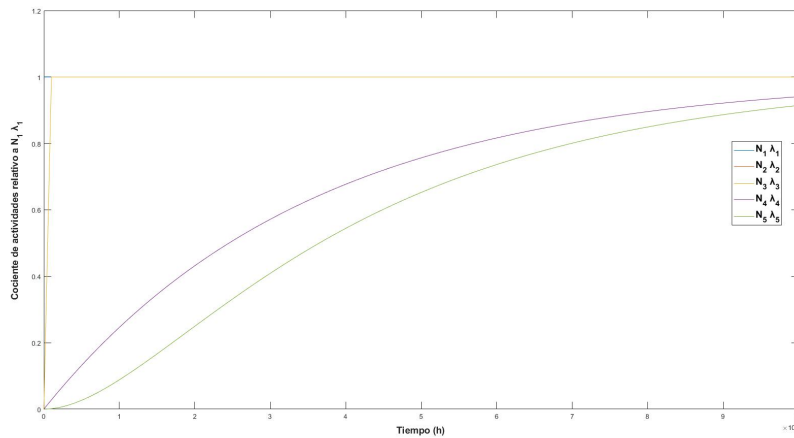


Figura 2.4: Ejemplo de evolución de los cocientes de actividades relativos a la actividad del primer isótopo de la cadena en función del tiempo de los 5 primeros isótopos de la cadena del ^{238}U con una cantidad del isótopo padre inicial de 100 núcleos radiactivos ($N_1(0)$) y el resto de isótopos $N_n = 0$. Los valores empleados como constantes de decaimiento son $\lambda_{238\text{U}} = (1.55125 \pm 0.0017) \cdot 10^{-10}$ [8], $\lambda_{234\text{U}} = (2.826 \pm 0.056) \cdot 10^{-6}$ [9], $\lambda_{232\text{Th}} = (4.94752 \pm 0.035) \cdot 10^{-11}$ y $\lambda_{230\text{Th}} = (9.1577 \pm 0.0017) \cdot 10^{-6}$ [9], todas ellas en años $^{-1}$.

2.4. Equilibrio Secular

Vamos a considerar un nuevo caso de cadenas de núcleos radiactivos en el que se parte de un isótopo padre radiactivo N_1 que decae en un hijo N_2 que a su vez decae en un hijo N_3 estable suponiendo que las constantes de decaimiento verifican que $\lambda_1 < \lambda_2$. En este caso, tomando que $N_2(0)=0$, el número de átomos de N_2 vendría dado por la ecuación ?? . Como $\lambda_1 < \lambda_2$, $e^{-\lambda_2 t}$ se aproximará a 0 más rápido que $e^{-\lambda_1 t}$ a medida que el tiempo aumenta. Para valores de t mayores que cualquiera de los periodos de semidesintegración de los isótopos intermedios, pero menores que el periodo del primer isótopo, se cumple que:

$$N_2 \simeq \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (2.16)$$

De acuerdo con la ecuación 2.5 se tiene que:

$$N_1 = N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (2.17)$$

Combinando las dos expresiones anteriores se obtiene:

$$N_2 \simeq \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1 \quad (2.18)$$

Viendo la expresión, se puede afirmar que para un tiempo lo suficientemente grande, el cociente de N_1 a N_2 tenderá a un valor constante.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} = Cte \quad (2.19)$$

Este resultado indica que la serie alcanzará un equilibrio radiactivo. Para visualizar mejor este equilibrio, en la Figura 2.5 se puede observar el decaimiento de un padre a un hijo radiactivo donde $\lambda_1 < \lambda_2$.

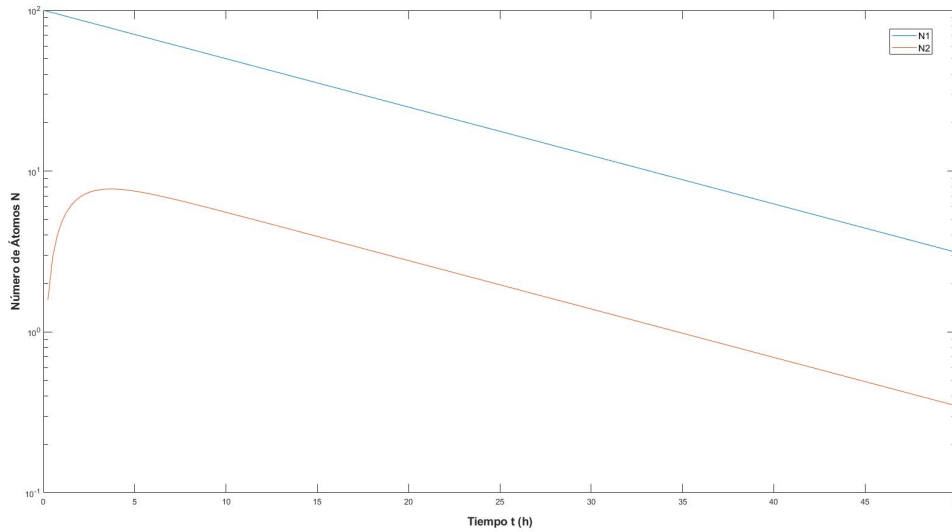


Figura 2.5: Evolución del número de átomos en función del tiempo de los isótopos N_1 y N_2 de una cadena radiactiva con una cantidad inicial únicamente del isótopo padre de 100 núcleos radiactivos ($N_1(0)$), constantes de decaimiento $\lambda_1 = 0.0693h^{-1}$ y $\lambda_2 = 0.693h^{-1}$, notar que el número de átomos en escala logarítmica.

En esta situación, el número de átomos padre permanece prácticamente constante durante varios periodos de los hijos. Por lo tanto, para este tipo de cadenas radiactivas, la ecuación 2.19 se puede modificar introduciendo la aproximación de que $\lambda_2 - \lambda_1 \simeq \lambda_2$. De modo que:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \longrightarrow \lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 \quad (2.20)$$

Esta condición es lo que se conoce como equilibrio secular en la que el ritmo de decaimiento del padre es igual al del hijo. En una cadena de decaimientos radiactivos formada por un núcleo padre de vida muy larga y una serie intermedia de núcleos hijo de vida mucho más corta que la del primer elemento de la serie, la condición de equilibrio secular se obtiene para tiempos largos comparados con el periodo de semidesintegración de los núcleos radiactivos intermedios y se propaga por toda la cadena de la siguiente manera:

$$\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \lambda_3 \cdot N_3 = \dots = \lambda_n \cdot N_n \quad (2.21)$$

Cuando se alcanza el equilibrio secular, el número de átomos de cada uno de los hijos inestables se puede obtener como:

$$N_n = \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_n} \quad (2.22)$$

Los cocientes de actividades de los hijos seguirán la siguiente expresión:

$$\frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_2 \cdot N_2} = \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_3 \cdot N_3} = \dots = 1.00 \quad (2.23)$$

Por supuesto, es condición necesaria para el establecimiento del equilibrio secular que el sistema permanezca cerrado respecto de pérdidas o aportaciones de cualquiera de los isótopos de la cadena. Una condición muy restrictiva en la práctica debido al deferente comportamiento químico de cada elemento y a los largos tiempos involucrados.

2.5. Cadena de ^{238}U y ^{230}Th

La cadena radiactiva en la que se centra todo el método de datación es la cadena de ^{238}U a la cual pertenece el isótopo ^{230}Th . Esta cadena fue descubierta a inicios del siglo XX y desde entonces se han realizado numerosos intentos para emplearla como datador de las edades de formación de los minerales que contengan uranio.

2.5.1. Isótopos de la cadena

El uranio tiene un total de 3 isótopos de origen natural, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , todos ellos radiactivos. En el caso del torio, este existe prácticamente como un solo isótopo radiactivo, el Torio ^{232}Th aunque también se pueden encontrar otros isótopos de torio como hijos intermedios de vida corta en otras cadenas como es el caso del Torio ^{230}Th y del ^{234}Th en la cadena del ^{238}U . Tanto el uranio ^{238}U como el ^{235}U y el torio ^{232}Th son padres de sus respectivas cadenas, es decir son isótopos independientes entre sí y tienen vidas medias elevadas, del orden o mayores que la edad del universo.

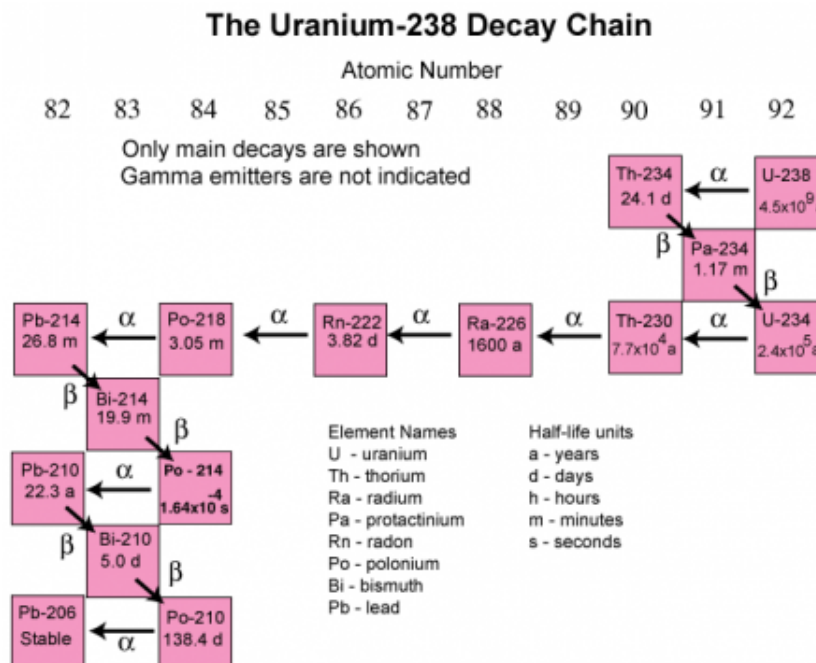


Figura 2.6: Cadena radiactiva del ^{238}U que incluye ^{230}Th [4]. En la figura se muestran todos los isótopos radiactivos correspondientes hasta llegar al hijo estable, el plomo ^{206}Pb , así como los procesos responsables de cada decaimiento.

En la Figura 2.6 se muestra la cadena completa que parte del padre radiactivo, el ^{238}U , y llega hasta el isótopo estable, el ^{206}Pb . De toda la cadena, la parte necesaria para poder aplicar el método de datación U-Th es la que incluye los cinco isótopos que van desde ^{238}U a ^{230}Th . desde el ^{238}U hasta el ^{230}Th . Como se puede observar, el padre es el isótopo con la vida media más larga, seguido del ^{234}U , luego del ^{230}Th y por último los dos isótopos de vidas medias muy cortas, el ^{234}Th y el ^{234}Pa que tienen vidas medias de apenas unos días y minutos.

Al igual que cualquier otra cadena de isótopos, la cantidad de cada uno de los isótopos de la cadena se puede describir a partir de las ecuaciones de Bateman. Pero, a diferencia de los ejemplos tratados en los apartados anteriores, hay dos problemas principales:

- El primero es que la cadena no está en equilibrio secular. En primer lugar, los tiempos transcurridos desde el depósito de ^{238}U y descendientes sobre las pinturas no son suficientes para que se establezca el equilibrio secular, y en segundo lugar, las muestras tomadas de las cuevas no son sistemas aislados en ningún caso. Están expuestas a diferentes fenómenos de erosión y de arrastre que alteran la cantidad de cada isótopo haciendo que incluso en los tiempos de datación de las muestras más antiguas medidos en el artículo sea imposible hablar de equilibrio secular.
- El segundo, y más importante, es que a diferencia de los ejemplos de las ecuaciones básicas de Bateman, en las que se consideraba que inicialmente únicamente estaba el padre de la cadena radiactiva en este caso puede ser que inicialmente estuviesen presentes otros hijos intermedios de la cadena. Para entender qué hace posible esta variación en las cantidades iniciales hay que entender la geoquímica de estos.

2.5.2. Geoquímica del Uranio y Torio

Ambos elementos son miembros de la serie de los actínidos en la que sus miembros llenan de forma progresiva sus orbitales 5f con electrones. Debido a su similitud en la configuración electrónica, el torio ($Z=90$) y el uranio ($Z=92$) tienen propiedades químicas similares.

Los dos se encuentran en la naturaleza en el estado de oxidación tetravalente y además sus iones tienen radios similares, siendo de 1.05 Amstrongs para el Uranio U^{+4} y 1.10 Amstrongs para el Torio Th^{+4} . Como consecuencia, un elemento puede sustituir a otro de forma extensiva. De este modo se puede explicar la coherencia geoquímica que existe entre ambos.

Sin embargo, a pesar de sus similitudes, existen casos en los que el comportamiento varía mucho de un elemento a otro. Bajo condiciones oxidantes, el Uranio forma el ion uranilo UO_2^{+2} en el que el uranio tiene una valencia +4. Este ion forma compuestos que son solubles en agua. Por esta razón, el Uranio es un elemento móvil bajo condiciones oxidantes y se separa del Torio que únicamente existe en el estado tetravalente y es insoluble en agua.

Es por esta razón que no se puede considerar que las muestras que se tomen de la pintura estén compuestas exclusivamente por ^{238}U si no que también puede haber presencia inicial de otro de los elementos de la cadena, el ^{234}U , que al igual que el padre de la cadena puede haberse visto arrastrado hasta la muestra debido a la acción erosiva del agua. Por ello, es necesario utilizar las ecuaciones de Bateman pero añadiendo algunas modificaciones debidas a la presencia inicial tanto de ^{238}U como de ^{234}U .

2.6. Ecuaciones de Bateman para condiciones generales

Para poder determinar de forma adecuada el número de núcleos de cada isótopo de la cadena es necesario emplear una expresión que permita introducir condiciones iniciales más generales en las que el padre radiactivo no sea el único isótopo presente en el instante de tiempo inicial. La expresión que permite describir el problema es la siguiente [7]:

$$N_n(t) = \sum_{i=1}^n N_i(0) \cdot \left(\prod_{j=1}^{n-1} \lambda_j \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \left(\frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{p=1, p \neq j}^n (\lambda_p - \lambda_j)} \right) \right) ; n = 2, 3, \dots, k \quad (2.24)$$

Esta ecuación permite conocer el número de átomos de cada uno de los isótopos considerados de una cadena siempre que sus cantidades iniciales sean conocidas. Aplicándola para el caso de la sección de la cadena del ^{238}U que abarca desde el padre radiactivo hasta el ^{230}Th , se obtienen las siguientes ecuaciones, donde N_1 es el número de átomos del ^{238}U , N_2 el el número de átomos del ^{234}Th , N_3 el número de átomos del ^{234}Pa , N_4 el número de átomos del ^{234}U y N_5 el número de átomos del ^{230}Th .

$$\begin{aligned}
 N_5(t) = & N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} + \right. \\
 & \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} + \\
 & \left. \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \\
 & + N_2(0) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} \right. \\
 & \left. + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \\
 & + N_3(0) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \\
 & + N_4(0) \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] + N_5(0) \cdot e^{-\lambda_5 t}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

$$\begin{aligned}
 N_4(t) = & N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \right. \\
 & \left. \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right] \\
 & + N_2(0) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right] \\
 & + N_3(0) \cdot \lambda_3 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_3 - \lambda_4)} \right] + N_4(0) \cdot e^{-\lambda_4 t}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

$$\begin{aligned}
 N_3(t) = & N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \\
 & + N_2(0) \cdot \lambda_2 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] + N_3(0) \cdot e^{-\lambda_3 t}
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

$$N_2(t) = N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] + N_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 t} \tag{2.28}$$

$$N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t} \tag{2.29}$$

2.7. Aproximación de Hoffmann

Las ecuaciones de Bateman para cantidades iniciales desconocidas de cada isótopo de la cadena permiten conocer y evaluar la evolución en la cantidad de cada uno de los isótopos considerados en cualquier instante de tiempo t . Sin embargo, para datar edades no son adecuadas. Si lo que se

busca es conocer la edad de una muestra que incluya isótopos de una cadena a partir de medidas realizadas en el presente es necesario manipular las expresiones previas de Bateman.

La expresión que se busca en este punto es una expresión que dependa de las actividades en el presente y no de las cantidades iniciales. Además, las ecuaciones de Bateman descritas en el apartado anterior tienen la máxima precisión posible pero pueden simplificarse para resolver el problema con mayor claridad.

En primer lugar, teniendo en cuenta la geoquímica del Uranio y Torio, se considera que los únicos isótopos depositados en la pintura inicialmente son los del Uranio, el ^{238}U y el ^{234}U , de modo que:

$$N_1(0), N_4(0) \neq 0 \quad ; \quad N_2(0) = N_3(0) = N_5(0) = 0$$

Aplicando únicamente esta condición la expresión de $N_5(t)$ se reduce considerablemente:

$$\begin{aligned} N_5(t) = & N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} + \right. \\ & \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} + \\ & \left. \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \\ & + N_4(0) \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \end{aligned}$$

Para la siguiente aproximación es necesario tener en cuenta los valores de cada una de las constantes de desintegración de los isótopos considerados. Sus valores tabulados son los siguientes, $\lambda_{238\text{U}} = \lambda_1 = 1.55125 \cdot 10^{-10}$ [8], $\lambda_{234\text{Th}} = \lambda_2 = 10.50506$, $\lambda_{234\text{Pa}} = \lambda_3 = 311596.32$, $\lambda_{234\text{U}} = \lambda_4 = 2.826 \cdot 10^{-6}$ [9] y $\lambda_{230\text{Th}} = \lambda_5 = 9.1577 \cdot 10^{-6}$ [9], todas ellas en años $^{-1}$. Observando sus valores se pueden aplicar las siguientes aproximaciones:

$$\lambda_1 \ll \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$$

$$\lambda_3 \gg \lambda_1, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_5$$

$$\lambda_2 \gg \lambda_4, \lambda_5$$

Aplicándolas se obtiene la ecuación 2.30:

$$\begin{aligned} N_5(t) = & N_1(0) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(-\lambda_2)^3 \lambda_3} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(-\lambda_3)^4} + \right. \\ & \left. \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_4 \lambda_2 \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(-\lambda_5 \lambda_2 \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] + N_4(0) \cdot \lambda_4 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

En esta ecuación los términos los coeficientes que multiplican a las exponenciales $e^{-\lambda_2 t}$ y $e^{-\lambda_3 t}$ son muy pequeños y por lo tanto ambos términos pueden despreciarse. Multiplicando ambos lados de

la ecuación por λ_5 y despejando las constantes de decaimiento de los denominadores con las del productorio inicial se obtiene:

$$\begin{aligned} \lambda_5 N_5(t) \simeq N_1(0) \cdot \left[\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_1 \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} - \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_1 \lambda_4}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] + \\ N_4(0) \cdot \lambda_4 \lambda_5 \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Los términos que acompañan a $N_4(0)$ se pueden reagrupar dando como resultado:

$$\lambda_5 N_5(t) \simeq N_1(0) \cdot \left[\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_1 \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} - \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_1 \lambda_4}{(\lambda_4 - \lambda_5)} \right] + \frac{N_4(0) \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} \cdot (e^{-\lambda_4 t} - e^{-\lambda_5 t}) \quad (2.32)$$

Ahora se divide toda la expresión por la actividad del ^{238}U , es decir $\lambda_1 N_1(t)$. Simplificando queda:

$$\frac{\lambda_5 N_5(t)}{\lambda_1 N_1(t)} \simeq 1 - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_5}{e^{-\lambda_1 t} (\lambda_5 - \lambda_4)} - \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_4}{e^{-\lambda_1 t} (\lambda_4 - \lambda_5)} + \frac{N_4(0) \lambda_4 \lambda_5}{N_1(0) \lambda_1 (\lambda_5 - \lambda_4)} \cdot \frac{(e^{-\lambda_4 t} - e^{-\lambda_5 t})}{e^{-\lambda_1 t}} \quad (2.33)$$

El paso restante es despejar las cantidades iniciales $N_4(0)$ y $N_1(0)$. Para ello se repiten los pasos previos pero partiendo de la ecuación de $N_4(t)$. Se aplican las condiciones iniciales geoquímicas en las que se considera que los únicos isótopos que pueden estar presentes en un inicio son el ^{238}U y el ^{234}U , las aproximaciones de las λ y se divide toda la expresión por la actividad del ^{238}U teniendo así:

$$\frac{N_4(0) \lambda_4 e^{-\lambda_4 t}}{N_1(0) \lambda_1 e^{-\lambda_1 t}} \simeq \frac{\lambda_4 N_4(t)}{\lambda_1 N_1(t)} - 1 + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{e^{-\lambda_1 t}} \quad (2.34)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.33 queda:

$$\frac{\lambda_5 N_5(t)}{\lambda_1 N_1(t)} \simeq 1 - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_5}{e^{-\lambda_1 t} (\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_4}{e^{-\lambda_1 t} (\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{\lambda_5 (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t})}{(\lambda_5 - \lambda_4)} \cdot \left(\frac{\lambda_4 N_4(t)}{\lambda_1 N_1(t)} - 1 + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{e^{-\lambda_1 t}} \right) \quad (2.35)$$

Aplicando la condición de que $e^{-\lambda_4 t}, e^{-\lambda_5 t} \gg e^{-\lambda_1 t}$:

$$\frac{\lambda_5 N_5(t)}{\lambda_1 N_1(t)} \simeq 1 - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_4}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{\lambda_5 (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t}) e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_5 - \lambda_4)} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} & + \frac{\lambda_5}{\lambda_5 - \lambda_4} (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t}) \left(\frac{\lambda_4 N_4(t)}{\lambda_1 N_1(t)} - 1 \right) = \\ & = 1 - \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_4}{(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_4 t} \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} - \frac{e^{-\lambda_5 t} \lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} \\ & + \frac{\lambda_5}{\lambda_5 - \lambda_4} (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t}) \left(\frac{\lambda_4 N_4(t)}{\lambda_1 N_1(t)} - 1 \right) \longrightarrow \\ & \longrightarrow \frac{\lambda_5 N_5(t)}{\lambda_1 N_1(t)} \simeq (1 - e^{-\lambda_5 t}) + \frac{\lambda_5}{\lambda_5 - \lambda_4} (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t}) \left(\frac{\lambda_4 N_4(t)}{\lambda_1 N_1(t)} - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Esta ecuación ya no depende explícitamente de las cantidades iniciales de los isótopos de la cadena si no de los cocientes de actividades en el presente, y se conoce como la aproximación de Hoffmann [1]. La ecuación 2.37 es el resultado principal de nuestro trabajo, ya que coincide con la utilizada en la referencias [1] y [3] para realizar la datación. Hemos mostrado qué aproximaciones han de tenerse en cuenta para obtenerla partiendo de la descripción fundamental y detallada que proporcionan las ecuaciones de Bateman para las cadenas radiactivas.

2.8. Contaminación de las muestras: Corrección detrítica

La nueva Ecuación 2.37 de la aproximación de Hoffmann permite conocer cocientes de actividades introduciendo valores de tiempo y viceversa. Ahora bien, hay que tener en cuenta que las muestras que se tomen de la naturaleza en ningún caso son ideales si no que traen un cierto grado de contaminación.

En el caso del método de datación Uranio-Torio, el tipo de contaminación más común es la contaminación debida a detritos o contaminación detrítica. Lo que implica es que por fenómenos de erosión se depositen isótopos radiactivos de origen natural de la cadena del ^{238}U y que se supondrán en equilibrio secular haciendo que el tiempo de datación varíe. Esta variación no es evidente ni mucho menos y estimarla es uno de los grandes retos de este método de datación.

Para conocer la dimensión del impacto de los detritos se emplea el ^{232}Th como indicador. El Torio ^{232}Th es un isótopo que no tiene nada que ver con los isótopos de la cadena del ^{238}U ya que es el padre de su propia cadena radiactiva, pero funciona como un buen indicador del grado de contaminación de la muestra. Esto es debido a que el cociente de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ es bien conocido en la corteza terrestre para el caso de carbonatos, siendo su valor 0.8 [10].

Aunque se explicará en los apartados posteriores, en las costras de carbonato es posible medir cual es la actividad presente de cada uno de los isótopos de interés dentro de la cadena. Esto quiere decir que conociendo la actividad del ^{232}Th y del ^{238}U se puede calcular cual es su cociente de actividades o bien medir el cociente de actividades directamente. Conociendo dicho cociente se puede afirmar si el grado de contaminación detrítica es alto ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} \sim 0.8$) o si la calidad de las muestras es muy buena ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} \gg 0.8$).

Tanto si el grado de contaminación es considerable como si no, es necesario corregir las actividades medidas de cada isótopo. Esto es fundamental para poder entender el método y lograr resultados precisos convirtiéndose así en un punto importante del trabajo y, en los apartados posteriores, se verá que tiene un gran impacto en la datación de ciertas muestras.

Capítulo 3

Cuevas Ibéricas

Habiendo comprendido el fundamento teórico del método de datación y teniendo una expresión que permita datar las edades de las muestras a partir de medidas de las actividades en el presente tanto de ^{230}Th como de ^{234}U , es posible reproducir los resultados obtenidos en el artículo de las cuevas ibéricas [1]. Aunque no es el objetivo del presente trabajo la discusión detallada de la toma de muestras y de las medidas experimentales de las concentraciones de los diferentes isótopos, presentamos a continuación un resumen de ambos aspectos. Es de señalar que la medida de las concentraciones de los isótopos de interés se realizó por métodos de espectrometría de masas, que no necesitan el comportamiento radiactivo de los isótopos analizados.

3.1. Preparación de muestras y toma de medidas experimentales

Dos laboratorios especializados en la investigación de las series de Uranio estuvieron involucrados en el estudio, uno situado en el departamento de la evolución humana en el instituto Max Planck de la evolución antropológica en Leipzig, Alemania, y otro situado en las instalaciones de geoquímica analítica de ciencias oceánicas y terrestres en la universidad de Southampton, Inglaterra.

3.1.1. Métodos del instituto Max Planck de la evolución antropológica

Las muestras fueron obtenidas de costras de carbonato de las pinturas de las cuevas revisando que las muestras no traigan partículas detríticas. En caso de encontrarlas, se retiran de las muestras antes de llevarlas a los contenedores Savillex PFA como se describe en [11].

Se disuelven las muestras y se añade un testigo calibrado de ^{229}Th - ^{236}U preparado gravimétricamente a partir de una disolución pura de ^{229}Th calibrada con las referencias NIST SRM 3159 y IRMM 3600. Posteriormente el testigo mezclado se calibra siguiendo una serie de procedimientos descritos en la referencia [12].

Para separar el Uranio y Torio de las disoluciones se emplea espectrometría de masas de plasma de múltiples colectores acoplados inductivamente o ICPMS siguiendo los protocolos de la referencia [12]. En la realización de este procedimiento químico los valores de límite inferior o "blank values" que se consideran típicamente son menores a 1 pg de ^{238}U , 0.1 fg de ^{234}U , 1 pg de ^{232}Th y 0.1 fg de ^{230}Th .

- Medidas de isótopos del Uranio: Se emplea un protocolo de disoluciones estándar de agrupamiento de muestras. Las muestras de Uranio se analizan frente a una disolución NBL-112a empleando los

valores de las proporciones de isótopos certificados [13]. Al menos dos disoluciones estándar de isótopos de Uranio adicionales se miden de forma rutinaria junto con las muestras empleando la misma configuración. Estos estándares incluyen las disoluciones REIMEP 18 A y B [15], la disolución certificada de referencia IRMM 183 [14] y una fracción de Uranio purificada de la disolución de uraninita URAN 84.5 [12]. Para análisis rutinarios se obtienen las proporciones isotópicas de la Tabla 3.1.

Estándar	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
REIMEP 18 A	$(5.6545 \pm 0.0049) \cdot 10^{-5}$	$(7.2533 \pm 0.0036) \cdot 10^{-3}$	$(2.9482 \pm 0.0133) \cdot 10^{-8}$
REIMEP 18 B	$(3.3292 \pm 0.0026) \cdot 10^{-4}$	$(3.5469 \pm 0.0012) \cdot 10^{-2}$	$(3.8811 \pm 0.0030) \cdot 10^{-4}$
IRMM 183	$(1.9772 \pm 0.0020) \cdot 10^{-5}$	$(3.2127 \pm 0.0032) \cdot 10^{-3}$	$(1.4845 \pm 0.0011) \cdot 10^{-4}$
URAN 84.5	$(5.4891 \pm 0.0044) \cdot 10^{-5}$	$(7.2565 \pm 0.0025) \cdot 10^{-3}$	

Tabla 3.1: Composición isotópica de Uranio de las disoluciones estándar medidas en MPI EVA. Todos los cocientes son cocientes de actividades.

• Medidas de isótopos del Torio: Se emplea un protocolo de disoluciones estándar de agrupamiento de muestras. Hoffmann et al. prepararon y calibraron en 2007 in-house una disolución de Torio que servía de estándar conocida como TEDDi [12]. Pero, debido a que solo quedan pequeñas cantidades de ella ya no se emplea como una disolución estándar en el protocolo de agrupamiento. En su lugar, un nuevo set de disoluciones estándar de Torio fue preparado. Entre ellas, la disolución TEDDi es el reemplazo de TEDDi debido a su similitud en la composición isotópica. Dos disoluciones de Torio adicionales fueron preparadas, Thoca y Thosi. Thoca y TEDDi fueron preparadas gravimétricamente usando un testigo calibrado de ^{229}Th , el testigo calibrado IRMM 61 de ^{230}Th y el estándar NIST SRM 3159 de ^{232}Th . Thosi fue preparada gravimétricamente añadiendo una cantidad conocida del testigo ^{229}Th a una disolución calibrada IRMM 35 con un valor de consenso para el cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ [16]. Todas las disoluciones, específicamente los cocientes $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$, fueron calibradas adicionalmente mediante MC-TIMS y MC-ICPMS [12]. Para análisis rutinarios se obtienen las proporciones isotópicas de la Tabla 3.2.

Estándar	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
TEDDi	1.519 ± 0.002	$(4.447 \pm 0.004) \cdot 10^{-3}$	$(2.928 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}$
Thoca	0.2063 ± 0.0004	0.0613 ± 0.0002	0.297 ± 0.001
Thosi	0.0947 ± 0.0002	$(1.1369 \pm 0.0026) \cdot 10^{-5}$	$(1.2003 \pm 0.002) \cdot 10^{-4}$

Tabla 3.2: Composición isotópica de Torio de las disoluciones estándar medidas en MPI EVA. Todos los cocientes son cocientes de actividades.

3.1.2. Métodos de las instalaciones de geoquímica analítica de ciencias oceánicas y terrestres de la Universidad de Southampton

Muestras de carbonatos de entre 1 y 50 mg de masa recolectadas se disuelven y se añade un testigo calibrado de $^{229}\text{Th}/^{236}\text{U}$ [12].

Para separar el U y Th de las muestras se emplea cromatografía de intercambio iónico empleando columnas de 0.6 ml y resina UTEVA Spec (Eichrom) [17] de 100 a 150 μm . En la realización de este procedimiento químico los valores de límite inferior o "blank values" típicamente considerados son menores a 0.01 ng de ^{238}U , 0.01 pg de ^{234}U , 0.01 ng de ^{232}Th y 1 fg de ^{230}Th .

Las mediciones de la cantidad de cada uno de los isótopos de Uranio y Torio se realizan utilizando un Thermo Scientific Neptune Plus MC-ICPMS equipado con un filtro de energía (RPQ) en el contador de iones central y alojado en las instalaciones de geoquímica analítica de ciencias oceánicas y terrestres de la Universidad de Southampton [18].

3.2. Masas y cocientes de actividades medidos

Siguiendo todo los procedimientos descritos en el apartado previo, se miden las masas y cocientes de masas de los isótopos de Uranio y Torio relevantes para poder aplicar el método de datación. De la cueva de “La Pasiega” se tomaron y analizaron un total de 14 muestras experimentales. En la Tabla 3.3 se muestran las masas medidas de ^{238}U y ^{232}Th y los valores de los cocientes de actividades $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Muestra	^{238}U ng/g	^{232}Th ng/g	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
PAS 33a	1205.36 ± 76.53	7.76 ± 0.51	0.0021 ± 0.00002	28.27 ± 076	0.0595 ± 0.0018	4.2495 ± 0.0078
PAS 33b	1799.10 ± 377.05	5.03 ± 1.01	0.0009 ± 0.000008	124.09 ± 1.85	0.1134 ± 0.0019	4.0552 ± 0.0077
PAS 34a	282.29 ± 9.06	40.81 ± 1.29	0.0461 ± 0.0001	32.82 ± 0.21	1.5149 ± 0.0106	3.7694 ± 0.0082
PAS 34b	215.56 ± 7.43	36.00 ± 1.22	0.0548 ± 0.0001	28.28 ± 0.19	1.5453 ± 0.0121	3.6744 ± 0.0094
PAS 34c	178.31 ± 8.31	152.93 ± 7.10	0.2803 ± 0.0006	7.25 ± 0.07	2.0348 ± 0.0213	3.4591 ± 0.0092
PAS 35a	747.99 ± 35.55	9.54 ± 0.48	0.0042 ± 0.00004	7.51 ± 0.27	0.0314 ± 0.0012	4.0833 ± 0.0077
PAS 35c	508.65 ± 11.64	4.62 ± 0.13	0.0030 ± 0.00003	14.59 ± 0.34	0.0434 ± 0.0012	4.0177 ± 0.0080
PAS 36a	108.99 ± 2.88	2.40 ± 0.06	0.0072 ± 0.00005	48.57 ± 0.78	0.3507 ± 0.0053	2.2893 ± 0.0067
PAS 36b	103.82 ± 1.73	4.16 ± 0.08	0.0131 ± 0.00008	27.08 ± 0.41	0.3551 ± 0.0049	2.2819 ± 0.0063
PAS 37a	504.87 ± 11.86	12.87 ± 0.31	0.0083 ± 0.00004	21.86 ± 0.18	0.1823 ± 0.0015	3.9407 ± 0.0071
PAS 37b	572.25 ± 14.24	6.16 ± 0.16	0.0035 ± 0.00002	54.67 ± 0.60	0.1927 ± 0.0019	3.9250 ± 0.0072
PAS 38	818.24 ± 38.55	13.62 ± 0.60	0.0054 ± 0.00003	11.36 ± 0.19	0.0619 ± 0.0010	2.9292 ± 0.0060
PAS 39a	947.23 ± 16.41	2.57 ± 0.05	0.0009 ± 0.000005	166.11 ± 1.23	0.1476 ± 0.0010	3.1821 ± 0.0054
PAS 39b	1041.25 ± 24.11	0.62 ± 0.02	0.0002 ± 0.000001	1091.00 ± 9.13	0.2110 ± 0.0013	3.1364 ± 0.0054

Tabla 3.3: Masas medidas de ^{238}U y ^{232}Th y los valores de los cocientes de actividades $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de las 14 muestras examinadas de la cueva de “La Pasiega” en Cantabria.

Estos cocientes de actividades se han calculado a partir de las mediciones de las masas empleando

las siguientes constantes de decaimiento: $\lambda_{238U} = (1.55125 \pm 0.0017) \cdot 10^{-10}$ [8], $\lambda_{234U} = (2.826 \pm 0.056) \cdot 10^{-6}$ [9], $\lambda_{232Th} = (4.94752 \pm 0.035) \cdot 10^{-11}$ y $\lambda_{230Th} = (9.1577 \pm 0.0017) \cdot 10^{-6}$ [9], todas ellas en años⁻¹.

3.3. Cálculo de las edades y errores de las muestras

A partir de los datos experimentales medidos y el modelo teórico propuesto es posible calcular cual es la edad de cada una de las muestras tomadas y hacer una estimación de la precisión que ofrece el método obteniendo el rango de error.

3.3.1. Cálculo de las edades a partir de la aproximación de Hoffmann

Para obtener las edades de las muestras se parte de la aproximación de Hoffmann de las ecuaciones de Bateman para condiciones iniciales generales. Ya se explicó en el Apartado 2.7 el funcionamiento de dicha expresión y cómo permite obtener resultados introduciendo valores experimentales medidos en el presente. En el caso de las edades, estamos hablando de una variable temporal que precisamente es de la cual depende la ecuación. Conociendo los valores de los cocientes de las actividades $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, introduciéndolos en la Ecuación 2.37 e igualándola a 0 se puede despejar que valor del tiempo es el que anula la ecuación o, lo que es lo mismo, cuánto tiempo ha pasado desde que se depositó la muestra en la pintura hasta la actualidad.

El único inconveniente de emplear esta ecuación es que no se pueden obtener resultados exactos debido a que no es posible despejar el tiempo por métodos convencionales. Hay que recurrir a métodos numéricos que, si bien es cierto que no son exactos, sí que podemos ajustarlos para que tengan una precisión lo suficientemente alto como para dar resultados de gran fiabilidad y con un margen de error prácticamente nulo. El método seleccionado para resolver la ecuación es el método de Newton [19].

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (3.1)$$

Este método parte de una ecuación, su derivada y un valor inicial con los que realizando múltiples iteraciones se puede despejar el valor del tiempo que mejor se ajusta a la ecuación. Con un software informático como “Matlab” se puede introducir un número de iteraciones lo suficientemente grande como para alcanzar precisiones altísimas.

Aplicando este método de resolución se calcula cuál es la edad de cada una de las 14 muestras tomadas de la cueva. En la Tabla 3.4 se muestran las edades obtenidas, las edades que se obtuvieron en el artículo, la diferencia entre ambos resultados y el error relativo entre los dos conjuntos de edades.

Muestra	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Edad _{Art} ka	Edad _{Calc} ka	Diferencia ka	Diferencia Relativa de errores %
PAS 33a	0.0595 ± 0.0018	4.2495 ± 0.0078	1.54	1.537	0.003	0.195
PAS 33b	0.1134 ± 0.0019	4.0552 ± 0.0077	3.09	3.086	0.004	0.129
PAS 34a	1.5149 ± 0.0106	3.7694 ± 0.0082	52.52	52.517	0.003	0.006
PAS 34b	1.5453 ± 0.0121	3.6744 ± 0.0094	55.53	55.532	0.002	0.004
PAS 34c	2.0348 ± 0.0213	3.4591 ± 0.0092	85.79	85.785	0.005	0.006
PAS 35a	0.0314 ± 0.0012	4.0833 ± 0.0077	0.84	0.842	0.002	0.240
PAS 35c	0.0434 ± 0.0012	4.0177 ± 0.0080	1.18	1.184	0.004	0.338
PAS 36a	0.3507 ± 0.0053	2.2893 ± 0.0067	17.88	17.883	0.003	0.017
PAS 36b	0.3551 ± 0.0049	2.2819 ± 0.0063	18.19	18.187	0.003	0.016
PAS 37a	0.1823 ± 0.0015	3.9407 ± 0.0071	5.14	5.143	0.003	0.058
PAS 37b	0.1927 ± 0.0019	3.9250 ± 0.0072	5.46	5.465	0.005	0.092
PAS 38	0.0619 ± 0.0010	2.9292 ± 0.0060	2.33	2.327	0.003	0.129
PAS 39a	0.1476 ± 0.0010	3.1821 ± 0.0054	5.16	5.128	0.052	0.620
PAS 39b	0.2110 ± 0.0013	3.1364 ± 0.0054	7.55	7.548	0.02	0.026

Tabla 3.4: Edades obtenidas en el artículo, edades calculadas con el método propuesto, la diferencia y el error relativo entre ambos resultados para cada una de las muestras analizadas.

Como se puede observar en la tabla, las diferencias entre las dos columnas de resultados es realmente pequeña. En todos los casos el error relativo de la diferencia es inferior al 1 %. Además de ello, en las muestras más antiguas con edades más grandes el resultado mejora todavía más llegando a tener errores relativos menores al 0.01 %, como ocurre en casos como el del conjunto de muestras PAS 34.

3.3.2. Cálculo de los errores de las edades

Para estimar el error cometido en el cálculo de la edad de las muestras debido a las incertidumbres en los valores experimentales de las actividades, errores que se indican en la Tabla 3.4, se aplica una propagación de errores que parte de la aproximación de Hoffmann. Para manejar con mayor comodidad la expresión en este apartado se va a reescribir como:

$$y = f(t) + (x - 1) \cdot g(t) \quad (3.2)$$

Donde x e y son las actividades de ^{234}U y ^{230}Th relativas a la actividad de ^{238}U y las funciones $f(t)$ y $g(t)$ se pueden identificar comparando la Ecuación 3.2 con la Ecuación 2.37.

$$f(t) = (1 - e^{-\lambda_5 t}) \quad g(t) = \frac{\lambda_5}{(\lambda_5 - \lambda_4)} \cdot (1 - e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t}) \quad (3.3)$$

Donde λ_4 y λ_5 se corresponden con las constantes de desintegración del ^{234}U y del ^{238}U . De estas ecuaciones se obtienen sus correspondientes derivadas.

$$f'(t) = \lambda_5 \cdot e^{-\lambda_5 t} \quad g'(t) = \lambda_5 \cdot e^{-(\lambda_5 - \lambda_4)t} \quad (3.4)$$

La aproximación de Hoffmann tiene como solución la edad T_0 para los valores medidos $x_0 \pm \sigma_x$ e $y_0 \pm \sigma_y$, medidos experimentalmente con sus correspondientes incertidumbres. Lo que se trata es de obtener la incertidumbre de $T_0 \pm \sigma_T$ inducida por los errores asociados a x e y . Con todo esto en cuenta se puede estimar el error mediante dos métodos o caminos:

1) Partiendo de $y_0 = f(T_0) + (x_0 - 1)g(T_0)$ se puede obtener σ_T de forma que $y_0 + \sigma_y = f(T_0 + \sigma_T) + (x_0 + \sigma_x - 1)g(T_0 + \sigma_T)$. Desarrollando en serie de potencias $f(t)$ y $g(t)$ y truncándolos en el primer orden se obtiene:

$$y_0 + \sigma_y \cong f(T_0) + f'(T_0) \cdot \sigma_T + (x_0 + \sigma_x - 1) \cdot [g(T_0) + g'(T_0) \cdot \sigma_T] \quad (3.5)$$

$$\sigma_y \cong f'(T_0) \cdot \sigma_T + \sigma_x \cdot g(T_0) + (x_0 - 1) \cdot g'(T_0) \cdot \sigma_T + \dots \quad (3.6)$$

Por lo tanto, el error en la edad resulta:

$$\sigma_T \cong (\sigma_x \cdot g(T_0) - \sigma_y) / [f'(T_0) + (x_0 - 1) \cdot g'(T_0)] \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta que se puede optar por $\pm \sigma_y$, una mejor estimación para σ_T sería:

$$\sigma_T \cong (\sigma_x \cdot g(T_0) + \sigma_y) / [f'(T_0) + (x_0 - 1) \cdot g'(T_0)] \quad (3.8)$$

2) Otra evaluación alternativa sería obtener la influencia de σ_x y σ_y en σ_T de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial y} : y = f(t) + (x - 1) \cdot g(t) \rightarrow \sigma_y = f'(t) \frac{\Delta t}{\Delta y} + g'(t) \cdot (x - 1) \frac{\Delta t}{\Delta y} \rightarrow \quad (3.9)$$

$$\rightarrow \frac{\Delta t}{\Delta y} = \sigma_{t,y} = \frac{\sigma_y}{f'(t) + g'(t) \cdot (x - 1)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} : y = f(t) + (x - 1) \cdot g(t) \rightarrow 0 = f'(t) \frac{\Delta t}{\Delta x} + g'(t) \cdot (x - 1) \frac{\Delta t}{\Delta x} + g(t) \cdot \sigma_x \rightarrow \quad (3.10)$$

$$\rightarrow \frac{\Delta t}{\Delta x} = \sigma_{t,x} = \frac{-g(t) \cdot \sigma_x}{f'(t) + g'(t) \cdot (x - 1)}$$

De modo que, la varianza total σ_T se puede obtener como:

$$\sigma_T^2 = \sigma_{t,x}^2 + \sigma_{t,y}^2 = \frac{(\sigma_y^2 + (g(t) \cdot \sigma_x)^2)}{(f'(t) + g'(t) \cdot (x - 1))^2} \quad (3.11)$$

Finalmente se obtiene un resultado análogo al anterior:

$$\sigma_T = \frac{\sqrt{\sigma_y^2 + (g(T_0)\sigma_x)^2}}{|f'(T_0) + g'(T_0) \cdot (x - 1)|} \quad (3.12)$$

Aplicando ambos métodos se calcula el error estimado de la edad de cada una de las 14 muestras tomadas de la cueva. En la Tabla 3.5 se muestran las edades de las muestras, los errores que se obtiene en el artículo, el error obtenido con el primer método, su error relativo, el error que se obtiene con el segundo método y su error relativo.

Muestra	Edad ka	$\sigma_{Articulo}$	$\sigma_{Metodo1}$	Diferencia Relativa de errores %	$\sigma_{Metodo2}$	Diferencia Relativa de errores %
PAS 33a	1.54	0.05	0.049	2.0	0.047	6.4
PAS 33b	3.09	0.05	0.058	16.0	0.053	5.2
PAS 34a	52.52	0.47	0.585	24.5	0.466	0.9
PAS 34b	55.53	0.56	0.709	26.6	0.561	0.2
PAS 34c	85.79	1.28	1.558	21.7	1.276	0.3
PAS 35a	0.84	0.03	0.034	13.3	0.032	7.7
PAS 35c	1.18	0.03	0.035	16.7	0.033	10.0
PAS 36a	17.88	0.29	0.345	19.2	0.294	1.4
PAS 36b	18.19	0.27	0.323	19.6	0.274	1.5
PAS 37a	5.14	0.04	0.053	32.5	0.044	10.3
PAS 37b	5.46	0.06	0.065	8.3	0.056	6.8
PAS 38	2.33	0.04	0.043	7.5	0.038	4.5
PAS 39a	5.16	0.04	0.044	10.0	0.037	8.3
PAS 39b	7.55	0.05	0.061	22.3	0.049	0.8

Tabla 3.5: Edades obtenidas en el artículo junto con sus errores, los errores estimados con los dos métodos propuestos en este trabajo y las diferencias relativas entre estos y los del artículo para cada una de las muestras analizadas.

Como se puede observar en la Tabla 3.5, en líneas generales ambos métodos podrían considerarse como aceptables ya que dan resultados del mismo orden de magnitud pero sin duda el segundo método es mucho más preciso. Para muestras con edades elevadas el segundo método funciona realmente bien dando errores relativos menores al 1 %. Sin embargo para muestras con edades pequeñas típicamente de 1000 a 8000 años de antigüedad ninguno de los dos métodos llega a dar resultados con un precisión tan alta.

3.4. Cálculo de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

En el Punto 2.5.2 ya se habló de qué isótopos podrían estar presentes inicialmente, en el momento en que la pintura fue recubierta por la calcita, dejando como únicas posibilidades el ^{238}U y el ^{234}U . Por lo tanto el cociente $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ es 0 inicialmente pero el cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no. De hecho, de acuerdo con los resultados de la Tabla 1.3 tendrá un valor mayor al que se mide en la actualidad. Esto es debido a que son isótopos de la misma cadena y tienden a alcanzar el equilibrio secular con el paso del tiempo, este cociente tiende a 1 y por ello inicialmente debía ser mayor.

Para obtener el valor inicial de este cociente de actividades se ha empleado un método de prueba y error, aunque podría utilizarse también la Ecuación 2.35. Lo que se ha hecho es generar dos

vectores de valores de prueba, uno para las masas iniciales de ^{238}U y otro para las de ^{234}U . A continuación se prueban todas las combinaciones posibles de todos los valores de los dos vectores. Para ello se emplean las Ecuaciones de Hoffmann 2.26 y 2.29, utilizando los valores de prueba se hacen evolucionar ambas ecuaciones un tiempo igual al de la edad obtenida para la muestra que se esta analizando.

Se calcula el cociente de las dos ecuaciones para ese tiempo y, multiplicando cada una de ellas por su constante de desintegración correspondiente, se calcula el cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de dicha iteración. De todas las combinaciones que se prueban, en el programa de “Matlab” se guarda la combinación que da el resultado más próximo al cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ medido en la actualidad. La gran ventaja de este método es que depende de qué valores de prueba se han empleado, por lo que, realizando un gran número de intentos se puede afinar mucho el resultado. En la Tabla 3.6 se muestran las edades de las muestras analizadas, las concentraciones iniciales del artículo, las obtenidas con este método, la diferencia y el error relativo entre ambas.

Muestra	Edad ka	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArticulo}}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetodo}}$	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	1.54	4.2636	4.263695	0.000095	0.0022
PAS 33b	3.09	4.0820	4.081956	0.000044	0.0011
PAS 34a	52.52	4.2126	4.212440	0.000160	0.0038
PAS 34b	55.53	4.1288	4.128790	0.000010	0.0024
PAS 34c	85.79	4.1338	4.133717	0.000083	0.0020
PAS 35a	0.84	4.0907	4.090580	0.000120	0.0029
PAS 35c	1.18	4.0278	4.028039	0.000239	0.0059
PAS 36a	17.88	2.3562	2.356118	0.000082	0.0035
PAS 36b	18.19	2.3495	2.349522	0.000022	0.0009
PAS 37a	5.14	3.9839	3.983779	0.000121	0.0030
PAS 37b	5.46	3.9706	3.971103	0.000503	0.0127
PAS 38	2.33	2.9419	2.941927	0.000027	0.0009
PAS 39a	5.16	3.2142	3.213951	0.000249	0.0077
PAS 39b	7.55	3.1824	3.182493	0.000093	0.0029

Tabla 3.6: Edades, cocientes de actividades iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, las obtenidas con el método, la diferencia y el error relativo entre ambas para cada una de las muestras analizadas.

Como se puede observar, es realmente complicado mejorar o refinar los resultados. Todos se encuentran en excelente acuerdo con los valores obtenidos en el artículo y, a excepción de la muestra PAS 37b, las diferencias de errores relativas se encuentran por debajo del 0.01 %.

Los resultados de las Tablas 3.5 y 3.6 indican que hemos sido capaces de entender correctamente el método de datación U-Th usado en [1] a partir de la descripción básica de las ecuaciones de Bateman que describen el comportamiento de una cadena radiactiva natural que no ha alcanzado el equilibrio secular y que está sometida a diferentes contribuciones iniciales de alguno de los isótopos presentes.

3.5. Cálculo del error de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Para determinar el rango de error de las concentraciones iniciales, que es compatible con el error calculado para la edad de la muestra, el método que se emplea es bastante diferente del que se utilizó

para obtener los errores de las edades. En este caso hay que comenzar verificando cómo cambia el resultado para la edad introduciendo los errores en las actividades relativas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ medidas para cada muestra. Para ello se resuelve la aproximación de Hoffmann introduciendo todas las combinaciones posibles de cocientes de actividades, es decir, haciendo todas las combinaciones de sumas y restas de errores. Los cocientes de concentraciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ tienen 3 formas posibles cada uno, suma del error, resta del error y valor original por lo que salen un total de 9 valores de la edad que dependen de dichos cocientes. Representando los puntos que se han obtenido en un gráfico 3D situando la edad en el eje z en función de ambos cocientes se obtiene la Figura 3.1.

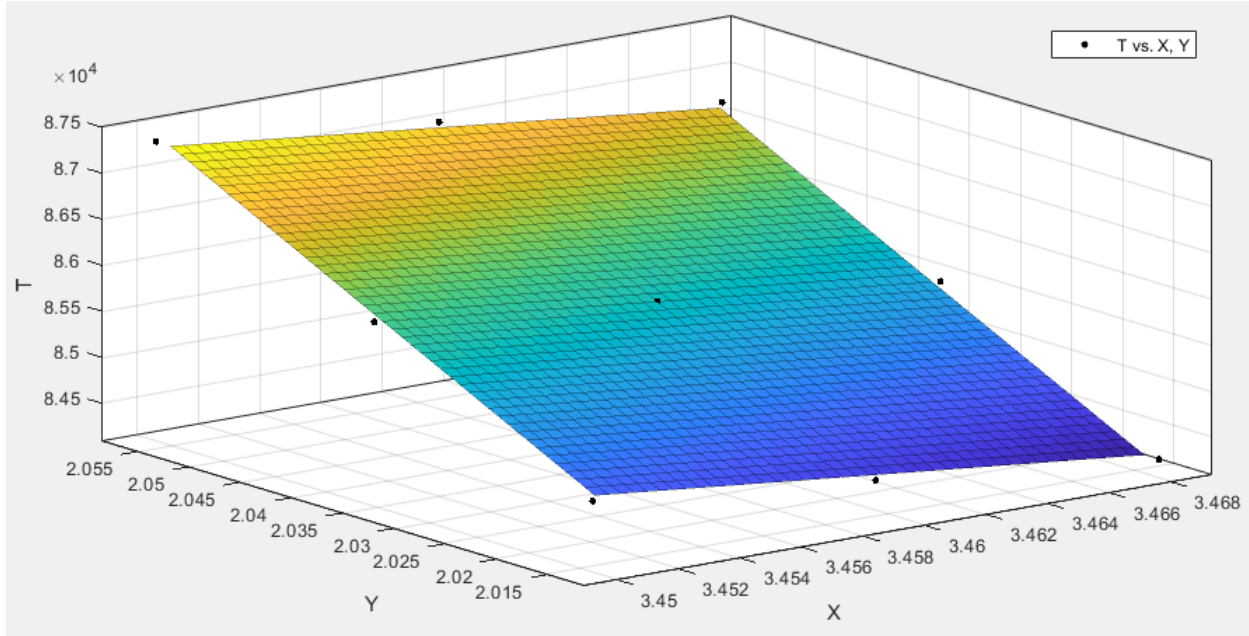


Figura 3.1: Superficie que contiene las 9 edades obtenidas al resolver la aproximación de Hoffmann para todas las combinaciones de valores posibles. Los ejes x e y corresponden a $x = ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; $y = ^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$.

La superficie resultante que contiene las 9 edades obtenidas con la aproximación de Hoffmann es un paralelepípedo. A partir de esta forma geométrica es posible determinar el error. Para ello inicialmente se planteó tratar de obtener todos los valores de concentraciones iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que al introducirlos en las ecuaciones de Bateman y hacerlas evolucionar con el tiempo tienen al menos un valor dentro de la superficie generada por los errores.

Esta idea es válida pero el problema se puede simplificar mucho. Esa primera resolución planteada daría como resultado un vector de concentraciones iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que verificarían la condición anterior y por lo tanto el error se podría estimar como la diferencia entre el mínimo y el máximo de dicho vector. El asunto es que es posible conocer los valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ máximo y mínimo sin tener que obtener todos los valores posibles. Estos valores vienen dados por los vértices del paralelepípedo de la 3.1. La concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que al introducirla en las ecuaciones de Bateman y hacerla evolucionar con el tiempo pasa por el vértice inferior derecho se corresponde el mínimo y la que pasa por el vértice superior izquierdo se corresponde con el máximo.

Los valores de los puntos de los vértices se obtienen resolviendo la aproximación de Hoffmann para las 9 combinaciones de los cocientes de concentraciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ como se

indicó previamente y, una vez calculados, se repetiría el proceso del Apartado 3.4 para obtener la concentración inicial que verifica la condición con una precisión muy alta. Realizando este proceso para todas las muestras se obtiene la Tabla 3.7 en la que se muestra, la edad, el cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, el error de dicho cociente inicial de actividades obtenido en el artículo, el error obtenido con el método planteado, las diferencias de concentraciones y las diferencias relativas de los errores para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	Edad ka	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArticulo}}$	σ_{Articulo}	σ_{Metodo}	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	1.54	4.2636	0.0079	0.0083	0.0004	5.06
PAS 33b	3.09	4.0820	0.0078	0.0082	0.0004	5.13
PAS 34a	52.52	4.2126	0.0092	0.0123	0.0031	33.7
PAS 34b	55.53	4.1288	0.0105	0.0141	0.0036	34.29
PAS 34c	85.79	4.1338	0.0141	0.0198	0.0057	40.42
PAS 35a	0.84	4.0907	0.0078	0.0080	0.0002	2.56
PAS 35c	1.18	4.0278	0.0081	0.0083	0.0002	2.47
PAS 36a	17.88	2.3562	0.0070	0.0079	0.0009	12.86
PAS 36b	18.19	2.3495	0.0065	0.0074	0.0009	13.85
PAS 37a	5.14	3.9839	0.0071	0.0075	0.0004	5.63
PAS 37b	5.46	3.9706	0.0072	0.0077	0.0005	6.94
PAS 38	2.33	2.9419	0.0060	0.0063	0.0003	5.00
PAS 39a	5.16	3.2142	0.0054	0.0057	0.0003	5.56
PAS 39b	7.55	3.1824	0.0055	0.0057	0.0002	3.63

Tabla 3.7: Concentraciones iniciales $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, los errores de dichas concentraciones obtenidos en el artículo, los errores obtenidos con el método planteado así como las diferencias de concentraciones y diferencias relativas de errores.

Se puede observar en la tabla que este método funciona mejor cuanto menor sea la edad de la muestra, dando errores cercanos al 5 % para muestras de edades de entre 1000 y 8000 años y errores de incluso el 40 % en el caso de la muestra más antigua de 85000 años de antigüedad. Aunque los errores no coincidan con los del artículo con un pequeño margen de diferencia no creo que sea algo preocupante ya que puede ser un indicativo de que simplemente este método es más generoso a la hora de estimarlos.

3.6. Corrección detrítica de los resultados

Como ya se indicó en el Apartado 2.8, este tipo de muestras siempre tienen un porcentaje de la actividad de los isótopos debida a contaminación. En el caso de los isótopos de la cadena del ^{238}U , el principal foco de contaminación es debida a los detritos. Para poder estimar el grado de contaminación se emplea el ^{232}Th como indicador y considerando como situación de referencia aquella en la que el cociente de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ tiene un valor de 0.8, que es el estándar en la corteza terrestre en la zona de las cuevas Ibéricas.

3.6.1. Corrección de las medidas

Este valor es general, es específico de la zona y no depende de ninguna condición concreta. Por esta razón es necesario introducir un error muy grande, para este caso se emplea un error del 50 %

quedando entonces $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}_D = 0.8 \pm 0.4$. El siguiente punto a tener en cuenta es que con este cociente se puede obtener cual es la actividad de ^{238}U a partir de la del ^{232}Th pero no la del resto de isótopos de la cadena. Para estimar dichas actividades se hace una aproximación un tanto grosera que consiste en considerar que los isótopos de la cadena pertenecientes a los detritos se encuentran en equilibrio secular de modo que la actividad obtenida del ^{238}U es la misma que la de los demás isótopos, de modo que $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}_D = ^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}_D = ^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_D = 0.8 \pm 0.4$

Con estas aproximaciones y valores se pueden obtener los cocientes de actividades corregidos siguiendo dos posibles caminos:

- **1)** A partir de las medidas de las masas de los isótopos de ^{238}U y ^{232}Th de la Tabla 3.3 obtener las actividades de cada uno de los isótopos de la cadena y la actividad debida a los detritos depositados en la muestra, estos últimos determinados por la presencia de ^{232}Th . Conociendo ambos datos, restarles a las actividades de los isótopos que se depositaron en un inicio la debida a los detritos. Como las contribuciones detríticas están en equilibrio secular la resta puede hacerse sobre las medidas de actividades realizadas en la actualidad. En el Apéndice I se detallan los cálculos a realizar para cada muestra.
- **2)** Partiendo de los cocientes de actividades medidos, se divide todo por la actividad del ^{232}Th , se resta tanto del numerador como del denominador la actividad debida a los detritos y se sustituye cada cociente de actividades por el producto correspondiente de los medidos. Con este segundo camino hay que tener un detalle en cuenta y es que los datos de mediciones de los cocientes $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ no concuerdan con el resto de mediciones de la tabla. Es decir, tomando las otras mediciones y calculando las actividades individuales se puede verificar que las que figuran en la tabla son distintas que las que se obtienen de este modo. En definitiva, no se pueden emplear para corregir los datos porque conducen a resultados distintos. Como se verá en los resultados del segundo artículo más adelante, generalmente este cociente de actividades es el que tiene menos precisión cuando se mide y en algunos casos se dan sin error asociado debido a su baja precisión.

Empleando cualquiera de los dos caminos descritos se obtienen los valores de cocientes de actividades corregidos de la Tabla 3.8.

Muestra	$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}_C$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}_C$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_C$
PAS 33a	476.19	475.39	0.0595	0.0579	4.2496	4.2550
PAS 33b	1111.11	1110.31	0.1134	0.1128	4.0552	4.0574
PAS 34a	21.69	20.89	1.5149	1.5346	3.7694	3.8756
PAS 34b	18.25	17.45	1.5453	1.5702	3.6744	3.7967
PAS 34c	3.57	2.77	2.0348	2.3344	3.4591	4.1710
PAS 35a	238.10	237.3	0.0314	0.0282	4.0833	4.0936
PAS 35c	333.33	332.53	0.0434	0.0411	4.0177	4.0249
PAS 36a	138.89	138.09	0.3507	0.3469	2.2893	2.2968
PAS 36b	76.34	75.54	0.3551	0.3483	2.2819	2.2955
PAS 37a	120.48	119.68	0.1823	0.1768	3.9407	3.9605
PAS 37b	281.75	280.95	0.1927	0.1904	3.9250	3.9333
PAS 38	185.19	184.39	0.0619	0.0578	2.9292	2.9376
PAS 39a	1111.11	1110.31	0.1476	0.1461	3.1821	3.1837
PAS 39b	5000	4999.2	0.2110	0.2109	3.1364	3.1367

Tabla 3.8: Valores experimentales originales y modificados una vez aplicada la corrección detrítica de los cocientes de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de cada muestra analizada.

Como se puede observar en la tabla, los casos en los que el cociente de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ tiene una corrección mas significativa son en los que el resto de cocientes varían más. A primera vista puede parecer que las variaciones no son demasiado grandes pero en el apartado de las edades corregidas se verá que sí que tiene un impacto significativo.

3.6.2. Corrección de los errores en las medidas

En el caso de los errores de los cocientes de actividades la situación es algo más complicada y únicamente es posible estimarlos siguiendo una propagación de errores aplicada al segundo camino. Siguiendo el segundo camino explicado en el apartado previo se llega a que los valores de los cocientes de actividades corregidos pueden obtenerse a partir de las siguientes expresiones donde todos los términos son actividades:

$$\frac{^{234}\text{U}_C}{^{238}\text{U}_C} = \frac{^{234}\text{U}_C}{^{232}\text{Th}_C} \cdot \frac{^{232}\text{Th}_C}{^{238}\text{U}_C} \quad (3.13)$$

Donde los cocientes de actividades corregidos se pueden definir como:

$$\begin{aligned} \frac{^{234}\text{U}_C}{^{232}\text{Th}_C} &= \frac{^{234}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - \frac{^{234}\text{U}}{^{232}\text{Th}_D} = \frac{^{234}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - 0.8 \\ \frac{^{232}\text{Th}_C}{^{238}\text{U}_C} &= \frac{1}{\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - \frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}_D}} = \frac{1}{\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - 0.8} \end{aligned}$$

Sustituyendo ambas expresiones en la Ecuación 3.13 se obtiene que el cociente de actividades corregido se puede definir como:

$$\frac{^{234}\text{U}_C}{^{232}\text{Th}_C} = \frac{\frac{^{234}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - 0.8}{\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} - 0.8} = \frac{a \cdot b - d}{b - d} \simeq a - \frac{d}{b} + \frac{a}{b} \cdot d \quad (3.14)$$

Análogamente para el caso del cociente de actividades $\frac{^{230}\text{Th}_C}{^{238}\text{U}_C}$:

$$\frac{{}^{230}\text{Th}_C}{{}^{238}\text{U}_C} = \frac{{}^{230}\text{Th}_C}{{}^{232}\text{Th}_C} \cdot \frac{{}^{232}\text{Th}_C}{{}^{238}\text{U}_C} = \frac{\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}} \cdot \frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}} - 0.8}{{}^{238}\text{U} / {}^{232}\text{Th} - 0.8} = \frac{c \cdot b - d}{b - d} \simeq c - \frac{d}{b} + \frac{c}{b} \cdot d \quad (3.15)$$

Las expresiones resultantes 3.13 y 3.15 son aproximaciones válidas para $d/b < 1$, y para estimar su error basta con aplicar la siguiente propagación:

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \cdot \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \cdot \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \cdot \sigma_z^2 + \dots} \quad (3.16)$$

Siendo las expresiones resultantes:

$$\sigma_{\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}}} = \sqrt{\left(\frac{b}{b-d}\right)^2 \sigma_a^2 + \left[\frac{a}{b-d} - \frac{1}{(b-d)^2} \cdot (a \cdot b - d)^2\right]^2 \sigma_b^2 + \left[\frac{-1}{b-d} + \frac{a \cdot b - d}{(b-d)^2}\right]^2 \sigma_d^2} \quad (3.17)$$

$$\sigma_{\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}}} = \sqrt{\left(\frac{b}{b-d}\right)^2 \sigma_c^2 + \left[\frac{c}{b-d} - \frac{1}{(b-d)^2} \cdot (c \cdot b - d)^2\right]^2 \sigma_b^2 + \left[\frac{-1}{b-d} + \frac{c \cdot b - d}{(b-d)^2}\right]^2 \sigma_d^2} \quad (3.18)$$

Con estas dos ecuaciones se calculan los errores de los cocientes de actividades ${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$ y ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ una vez aplicada la corrección detrítica que se muestran en la Tabla 3.9:

Muestra	$\sigma_{230\text{Th}/238\text{U}}$	$\sigma_{230\text{Th}/238\text{U}_C}$	$\sigma_{234\text{U}/238\text{U}}$	$\sigma_{234\text{U}/238\text{U}_C}$
PAS 33a	0.0018	0.0023	0.0078	0.0816
PAS 33b	0.0019	0.0028	0.0077	0.0726
PAS 34a	0.0106	0.0165	0.0082	0.0583
PAS 34b	0.0121	0.0191	0.0094	0.0664
PAS 34c	0.0213	0.1951	0.0092	0.4588
PAS 35a	0.0012	0.0021	0.0077	0.0787
PAS 35c	0.0012	0.0019	0.0080	0.0811
PAS 36a	0.0053	0.0075	0.0067	0.0330
PAS 36b	0.0049	0.0074	0.0063	0.0298
PAS 37a	0.0015	0.0036	0.0071	0.0402
PAS 37b	0.0019	0.0031	0.0072	0.0458
PAS 38	0.0010	0.0024	0.0060	0.0335
PAS 39a	0.0010	0.0019	0.0054	0.0358
PAS 39b	0.0013	0.0025	0.0054	0.0318

Tabla 3.9: Errores de los cocientes de actividades ${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$ y ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ una vez aplicada la corrección detrítica empleando las propagaciones de errores de las ecuaciones (3.16) y (3.17).

Se puede observar que la corrección tiene un gran impacto especialmente en el error del cociente de actividades ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ donde en general aumenta un orden de magnitud. Puede parecer un resultado algo exagerado pero es necesario recordar que al corregir los errores se está introduciendo un valor que cuenta con un 50 % de error.

3.6.3. Corrección detrítica de las edades

Tomando las medidas corregidas en el apartado 3.6.1 se aplican los pasos del mismo procedimiento que ya se expuso en el punto 3.3.1 para calcular la edad corregida de cada una de las muestras analizadas. Esto supone resolver la Aproximación de Hoffmann 2.37 mediante el Método de Newton 3.1 para conocer que valor del tiempo que mejor se ajusta a los cocientes de actividades corregidos $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}_C$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_C$.

En la tabla Tabla 3.10 se pueden observar para cada muestra la edad obtenida inicialmente en el punto 3.3.1, la edad corregida del artículo, la obtenida con el método planteado, la diferencia entre ambas y su error relativo.

Muestra	Edad _{Art} ka	Edad _{ArtCorregida} ka	Edad _{CalcCorregida} ka	Diferencia ka	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	1.54	1.49	1.494	0.004	0.268
PAS 33b	3.09	3.07	3.067	0.003	0.098
PAS 34a	52.52	51.56	51.556	0.004	0.007
PAS 34b	55.53	54.36	54.365	0.005	0.009
PAS 34c	85.79	79.66	79.658	0.002	0.003
PAS 35a	0.84	0.75	0.752	0.002	0.267
PAS 35c	1.18	1.12	1.119	0.001	0.089
PAS 36a	17.88	17.61	17.616	0.006	0.034
PAS 36b	18.19	17.70	17.699	0.001	0.006
PAS 37a	5.14	4.96	4.962	0.002	0.040
PAS 37b	5.46	5.39	5.388	0.002	0.037
PAS 38	2.33	2.16	2.167	0.007	0.324
PAS 39a	5.16	5.13	5.104	0.026	0.507
PAS 39b	7.55	7.54	7.543	0.003	0.398

Tabla 3.10: Edad original y corregida obtenidas en el artículo, edad corregida calculada con el método propuesto, la diferencia y el error relativo de ambos resultados para cada una de las muestras analizadas.

En la tabla se puede observar que al igual que en el Punto 3.3.1 los resultados obtenidos son prácticamente idénticos a los que se muestran en el artículo. Por lo que se puede afirmar que las correcciones están bien aplicadas. En este caso para aplicar la corrección detrítica se siguió el segundo camino de los dos posibles.

Dejando de lado los resultados del método, es de gran importancia cuantificar cuanto varían las edades de las muestras una vez aplicada la corrección detrítica. Por ello en la tabla Tabla 3.11 se muestran los valores de las edades de las muestras obtenidos en el Punto 3.3.1 empleando el método propuesto, los valores obtenidos ahora una vez aplicada la corrección siguiendo el segundo camino, la diferencia entre las edades y el porcentaje de variación.

Observando la tabla se puede confirmar la importancia de esta corrección en el método ya que algunas muestras llegan a tener diferencias respecto al resultado obtenido inicialmente de la edad superiores al 5 % que en casos como el de la muestra PAS 34C supone una diferencia de unos 6000 años, una diferencia para nada despreciable.

Muestra	Edad _{Calculada} ka	Edad _{CalculadaCorregida} ka	Diferencia ka	Variacion %
PAS 33a	1.537	1.494	0.043	2.798
PAS 33b	3.086	3.068	0.018	0.583
PAS 34a	52.517	51.556	0.961	1.830
PAS 34b	55.532	54.365	1.167	2.101
PAS 34c	85.785	79.658	6.127	7.142
PAS 35a	0.842	0.752	0.09	10.689
PAS 35c	1.184	1.119	0.065	5.490
PAS 36a	17.883	17.616	0.267	1.493
PAS 36b	18.187	17.699	0.488	2.683
PAS 37a	5.143	4.961	0.182	3.539
PAS 37b	5.465	5.388	0.077	1.409
PAS 38	2.327	2.167	0.16	6.876
PAS 39a	5.128	5.103	0.025	0.488
PAS 39b	7.548	7.543	0.005	0.066

Tabla 3.11: Valores de las edades de las muestras obtenidos en el apartado 3.3.1 empleando el método propuesto, los valores obtenidos una vez aplicada la corrección siguiendo el segundo camino, la diferencia entre ambas columnas y el porcentaje de variación.

3.6.4. Corrección detrítica de los errores de las edades

Tomando las correcciones de las medidas del Punto 3.6.1, las de los errores del 3.6.2 y las de las edades del Punto 3.6.3 se estiman los nuevos márgenes de error de cada muestra empleando el mismo método que el que se planteó en el Punto 3.3.2. Procediendo del mismo modo y siguiendo los dos caminos propuestos en la propagación de errores se obtienen los resultados de la Tabla 3.12.

En dicha tabla se puede observar para cada muestra su edad corregida, el error que da el artículo, los errores que se obtienen mediante los métodos 1 y 2, la diferencia respecto al error del artículo y el error relativo de dichos resultados.

Al igual que sucedía en el Punto 3.3.2 las estimaciones de los errores que se obtienen son superiores a las calculadas en el artículo. De los dos métodos planteados el primero es demasiado impreciso y llega a dar márgenes de error con un error relativo superior al 200 % respecto al error que da el artículo haciendo que el único método que garantiza cierta fiabilidad sea el segundo. De nuevo se demuestra que estos métodos para estimar el error basados en propagación funcionan mejor cuanto mayor sea el error de la muestra. Esto es evidente en el método 2 donde ninguno de los errores tiene un error relativo menor al 1 % respecto a los que da el artículo a excepción de la muestra PAS 34C que tiene una precisión sorprendentemente alta en comparación con las demás.

Se puede afirmar que de los dos métodos el segundo logra aproximarse más a los métodos empleados en el artículo y puede llegar a considerarse aceptable ya que a pesar de dar márgenes de error bastante superiores en algunos casos nunca sobrepasa el 100 % de error relativo. De modo que es una aproximación bastante razonable pero que da márgenes de error mucho más generosos que el método de aproximación de Monte-Carlo empleado en el artículo.

Muestra	Edad ka	$\sigma_{ArticuloCorregida}$	$\sigma_{Metodo1}$	Diferencia relativa de errores %	$\sigma_{Metodo2}$	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	1.49	0.05	0.086	72.0	0.065	30.0
PAS 33b	3.07	0.05	0.132	164.0	0.095	90.1
PAS 34a	51.56	1.09	1.619	48.5	1.162	6.6
PAS 34b	54.37	1.39	1.986	42.9	1.429	2.8
PAS 34c	79.66	14.90	20.867	21.7	14.916	0.1
PAS 35a	0.75	0.05	0.071	40.0	0.058	16.0
PAS 35c	1.12	0.04	0.074	85.0	0.056	40.0
PAS 36a	17.61	0.31	0.679	119.0	0.489	57.7
PAS 36b	17.70	0.34	0.652	91.8	0.474	39.4
PAS 37a	4.96	0.09	0.154	71.1	0.115	27.8
PAS 37b	5.39	0.06	0.154	156.7	0.110	83.3
PAS 38	2.16	0.09	0.115	27.8	0.093	3.3
PAS 39a	5.13	0.04	0.127	217.5	0.075	87.5
PAS 39b	7.54	0.05	0.170	240	0.083	66.0

Tabla 3.12: Edad corregida, el error corregido que da el artículo, los errores corregidos que se obtienen mediante los métodos 1 y 2, la diferencia respecto al error del artículo y el error relativo de dichos resultados para cada una de las muestras analizadas.

Al igual que se hizo en el apartado previo, en la Tabla 3.13 se pueden observar los errores iniciales de las edades que se obtuvieron con el segundo método en el Punto 3.3.2, los que se han obtenido en este apartado mediante el segundo método aplicando los errores de las proporciones corregidos del Punto 3.3.1, la diferencia entre ambos y el porcentaje de variación. Con esta comparativa se puede observar el gran impacto que tiene aplicar la corrección en los resultados.

Muestra	$\sigma_{Metodo2}$	$\sigma_{Metodo2Corregido}$	Diferencia	Variacion %
PAS 33a	0.047	0.065	0.018	38.3
PAS 33b	0.053	0.095	0.042	79.2
PAS 34a	0.466	1.162	0.696	149.4
PAS 34b	0.561	1.429	0.868	154.7
PAS 34c	1.276	14.916	13.64	1067.0
PAS 35a	0.032	0.058	0.026	81.3
PAS 35c	0.033	0.056	0.023	69.7
PAS 36a	0.294	0.489	0.195	66.3
PAS 36b	0.274	0.474	0.2	73.0
PAS 37a	0.044	0.115	0.071	161.4
PAS 37b	0.056	0.110	0.054	96.4
PAS 38	0.038	0.093	0.055	144.7
PAS 39a	0.037	0.075	0.038	102.7
PAS 39b	0.049	0.083	0.034	69.4

Tabla 3.13: Errores iniciales de las edades que se obtuvieron con el segundo método en el apartado 3.3.2, los obtenidos en el apartado 3.6.4 mediante el segundo método aplicando los errores en los cocientes de actividades corregidos obtenidos en el apartado 3.6.1, la diferencia entre ambos y el porcentaje de variación para cada muestra analizada.

3.6.5. Corrección detrítica de la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Siguiendo el mismo método de prueba y error de combinaciones de proporciones iniciales que en el Apartado 3.4 se obtiene el valor del cociente de actividades inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de cada una de las muestras analizadas. En la Tabla 3.14 se muestra el cociente de actividades inicial corregido del artículo, el que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo para cada una de las muestras.

Muestra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArtCorregido}}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetCorregido}}$	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	4.2687	4.2688	0.0001	0.002
PAS 33b	4.0841	4.0840	0.0001	0.002
PAS 34a	4.3266	4.3265	0.0001	0.002
PAS 34b	4.2616	4.2610	0.0006	0.014
PAS 34c	4.9705	4.9712	0.0007	0.014
PAS 35a	4.1002	4.1001	0.0001	0.002
PAS 35c	4.0345	4.0346	0.0001	0.003
PAS 36a	2.3630	2.3631	0.0001	0.004
PAS 36b	2.3619	2.3620	0.0001	0.004
PAS 37a	4.0022	4.0023	0.0001	0.003
PAS 37b	3.9783	3.9782	0.0001	0.003
PAS 38	2.9495	2.9496	0.0001	0.003
PAS 39a	3.2156	3.2153	0.0003	0.009
PAS 39b	3.1827	3.1826	0.0001	0.003

Tabla 3.14: Cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inicial corregido del artículo, el que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo de cada una de las muestras.

Muestra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetodo}}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetodoCorregido}}$	Diferencia	Variación %
PAS 33a	4.2637	4.2688	0.0051	0.119
PAS 33b	4.0820	4.0840	0.0020	0.049
PAS 34a	4.2124	4.3265	0.1141	2.709
PAS 34b	4.1288	4.2610	0.1322	3.202
PAS 34c	4.1337	4.9712	0.8375	20.260
PAS 35a	4.0906	4.1001	0.0095	0.232
PAS 35c	4.0280	4.0346	0.0066	0.164
PAS 36a	2.3561	2.3631	0.0070	0.297
PAS 36b	2.3495	2.3620	0.0125	0.531
PAS 37a	3.9838	4.0023	0.0185	0.464
PAS 37b	3.9711	3.9782	0.0071	0.179
PAS 38	2.9419	2.9496	0.0077	0.262
PAS 39a	3.2140	3.2153	0.0013	0.040
PAS 39b	3.1825	3.1826	0.0001	0.003

Tabla 3.15: Cocientes de actividades iniciales obtenidos con el método planteado en el punto 3.4, los cocientes de actividades iniciales corregidos obtenidos en el punto 3.6.5, la diferencia y el porcentaje de variación entre ambos para cada una de las muestras.

Al igual que en el punto 3.4 se obtienen resultados fantásticos con una diferencia inferior al 0.1 % en todos los casos. En la tabla Tabla 3.15 se muestran los cocientes de actividades iniciales obtenidos con el método planteado en el Apartado 3.4, las concentraciones iniciales corregidas obtenidas en este punto, la diferencia y el porcentaje de variación entre ambas de cada una de las muestras. Una vez más se vuelve a hacer presente la gran importancia de la corrección en el método de datación, como en el caso de muestras como las del conjunto PAS 34 se pueden dar variaciones de hasta el 20 % respecto al valor que se obtuvo inicialmente.

3.6.6. Corrección detrítica de los errores en la concentración inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Siguiendo el método planteado en el Apartado 3.5 se calculan los errores en las concentraciones iniciales mediante la diferencia de los dos puntos límite del paralelepípedo que engloban los errores de los cocientes de actividades en el presente $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ recalculados en el Punto 3.3.2. En la Tabla 3.16 se muestra el cociente de actividades inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, el error que se da en el artículo, el que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambos para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArtC}}$	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArtC}}}$	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetC}}}$	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
PAS 33a	4.2687	0.0083	0.0822	0.0739	890.4
PAS 33b	4.0841	0.0079	0.0734	0.0655	829.1
PAS 34a	4.3266	0.0562	0.0648	0.0086	15.3
PAS 34b	4.2616	0.0654	0.0740	0.0086	13.1
PAS 34c	4.9705	0.4511	0.5400	0.0889	19.7
PAS 35a	4.1002	0.0094	0.0792	0.0698	742.5
PAS 35c	4.0345	0.0089	0.0816	0.0727	816.9
PAS 36a	2.3630	0.0080	0.0351	0.0271	338.8
PAS 36b	2.3619	0.0096	0.0319	0.0223	232.3
PAS 37a	4.0022	0.0123	0.0412	0.0289	235.0
PAS 37b	3.9783	0.0084	0.0467	0.0383	456.0
PAS 38	2.9495	0.0074	0.0341	0.0267	360.8
PAS 39a	3.2156	0.0055	0.0364	0.0309	561.8
PAS 39b	3.1827	0.0055	0.0326	0.0271	492.7

Tabla 3.16: Cociente de actividades inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, el error que se da en el artículo, el que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambos para cada una de las muestras analizadas.

Como se puede observar, ocurre algo similar a lo que se observa en la Tabla 3.12 del Punto 3.6.4 en la que los errores del método que mejor se ajustan a los del artículo son los de las muestras mas antiguas. Esto es un indicativo de que el método propuesto es muy posiblemente adecuado. Pero, el haber arrastrado errores con una precisión algo inferior a la que se da en el artículo, da como resultado que ahora el margen de error sea enorme siendo en algunos casos de más de un orden de magnitud de diferencia. Para solucionar esto habría que tratar de refinar los errores del Punto 3.6.4 para así lograr que el área del paralelepípedo se reduzca y por lo tanto también los hagan los puntos límite de las esquinas. Es decir, la conclusión es que el culpable de esta imprecisión en el resultado no es la idea aplicada del paralelepípedo si no la propagación del error producido por la ligera imprecisión que tiene propagación de errores expuesta en el Punto 3.3.2 para muestras con edades pequeñas de no mas de 5000 años de antigüedad.

Al igual que en los apartados previos y como cierre del capítulo en la Tabla 3.17 se hace una comparativa final de los errores que se obtuvieron en las cantidades iniciales aplicando el método del paralelepípedo en un principio y los que se han obtenido ahora al aplicar la corrección para así observar con claridad la gran diferencia que se produce tras aplicar la corrección.

Muestra	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{IniMet}}$	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{IniMetC}}$	Diferencia	Variacion %
PAS 33a	0.0083	0.0822	0.0739	890.4
PAS 33b	0.0082	0.0734	0.0652	795.1
PAS 34a	0.0123	0.0648	0.0525	426.8
PAS 34b	0.0141	0.0740	0.0599	424.8
PAS 34c	0.0198	0.5400	0.5202	2627.2
PAS 35a	0.0080	0.0792	0.0618	772.5
PAS 35c	0.0083	0.0816	0.0733	883.1
PAS 36a	0.0079	0.0351	0.0272	344.3
PAS 36b	0.0074	0.0319	0.0245	331.1
PAS 37a	0.0075	0.0412	0.0337	449.3
PAS 37b	0.0077	0.0467	0.0390	506.5
PAS 38	0.0063	0.0341	0.0278	441.3
PAS 39a	0.0057	0.0364	0.0307	538.6
PAS 39b	0.0057	0.0326	0.0269	471.9

Tabla 3.17: Error en el cociente de actividades inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtenido con el método propuesto en el Apartado 3.5, el error que se obtiene con el mismo método una vez aplicada la corrección detrítica, la diferencia y el porcentaje de variación entre ambos para cada una de las muestras analizadas.

Capítulo 4

Cuevas de Indonesia

En este nuevo apartado se aplican los mismos procedimientos e ideas que en el Capítulo 3 buscando reproducir los resultados del artículo del arte prehistórico de las cuevas de Sulawesi en Indonesia.

Todos las ideas y métodos son idénticos pero los datos tomados de las muestras son muy distintos debido a las diferencias geológicas y topológicas. Para este segundo artículo la tabla que servirá como punto de partida es la Tabla 4.1 en la que se muestra los cocientes de actividades medidos $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

Muestra	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
LL3.2	0.1525 ± 0.0022	1.0067 ± 0.0014	137
LB2.3	0.1624 ± 0.0077	0.9812 ± 0.0027	858
LB3.3	0.2004 ± 0.0214	0.9799 ± 0.0025	428
GJ2.2	0.1996 ± 0.0044	0.9943 ± 0.0009	50
LB1.2	0.2308 ± 0.0211	0.9831 ± 0.0025	360
LL1.3	0.2322 ± 0.0030	1.0128 ± 0.0024	121
LL2.2	0.2391 ± 0.0064	1.0065 ± 0.0007	133
GJ1.3	0.2525 ± 0.0048	0.9998 ± 0.0010	31
LS1.2	0.2549 ± 0.0044	0.9823 ± 0.0007	324
LJ2	0.2738 ± 0.0022	0.9942 ± 0.0010	422
LT1.2	0.2927 ± 0.0100	1.0163 ± 0.0023	682
LB4.2	0.3481 ± 0.0385	1.0080 ± 0.0042	18
LJ1	0.3006 ± 0.0018	0.9839 ± 0.0014	1474
LT2.3	0.3177 ± 0.0055	1.0156 ± 0.0011	2845

Tabla 4.1: Cocientes de actividades medidos $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de cada una de las muestras analizadas en las cuevas de Indonesia.

De esta tabla se pueden comentar algunos aspectos interesantes. Por un lado, la gran diferencia que hay en las medidas si se comparan con las de la Tabla 3.3 de las cuevas ibéricas. La situación geológica es completamente diferente y por lo tanto el estado de los isótopos también lo es. Todos los cocientes de actividades medidos de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se encuentran muy próximos al equilibrio secular a diferencia de las cuevas ibéricas donde sus valores estaban situados entre 2 y 4. Ambas situaciones son posibles, en la tabla 5 de la referencia [20] se muestran cocientes de actividades típicos de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en muchas rocas y situaciones geológicas variadas que demuestran que el abanico de valores es muy amplio.

Por otro lado, ya se habló de esta situación en el punto 2 del apartado 3.6.1 donde se afirmó que las mediciones del cociente de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ tenían una precisión muy inferior a la de los demás cocientes y de nuevo en este artículo ocurre algo similar ya que ni siquiera se dan errores de este cociente. Esto es un indicador de que esas medidas no tienen una gran fiabilidad ya que se tomaron y se dan como parte de los mediciones pero, como se verá en los apartados posteriores donde se han tenido que emplear dado que no se dan valores de las masas o actividades individuales de cada isótopo, no se deben utilizar en ningún caso porque conducen a resultados ligeramente desviados de los que obtienen empleando los demás coeficientes. Por suerte, este cociente únicamente se puede emplear para aplicar la corrección detrítica por lo que todos los resultados que no requieran de él coincidirán con gran precisión con los que se dan en el artículo.

4.1. Resultados de las edades de las muestras

En esta primera subsección se van a obtener todos los resultados relacionados con las edades de las muestras y sus errores tanto con los cocientes de actividades originales como una vez aplicada la corrección detrítica.

4.1.1. Edades de las muestras

Para calcular la edad de cada una de las muestras de las cuevas de Indonesia se siguen los pasos 3.3.1 empleando la aproximación de Hoffman con los cocientes de actividades medidos en la actualidad de $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y resolviéndola con el método de Newton. En la Tabla 4.2 se muestran los cocientes empleados para calcular la edad de cada muestra, la edad que da el artículo, la que se obtiene con el método, la diferencia entre ambas y el error relativo.

Muestra	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Edad _{Art} ka	Edad _{Met} ka	Diferencia ka	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	0.1525 ± 0.0022	1.0067 ± 0.0014	17.87	17.93	0.06	0.34
LB2.3	0.1624 ± 0.0077	0.9812 ± 0.0027	20.00	19.77	0.23	1.15
LB3.3	0.2004 ± 0.0214	0.9799 ± 0.0025	24.90	25.00	0.10	0.40
GJ2.2	0.1996 ± 0.0044	0.9943 ± 0.0009	24.40	24.47	0.07	0.29
LB1.2	0.2308 ± 0.0211	0.9831 ± 0.0025	29.10	29.24	0.14	0.48
LL1.3	0.2322 ± 0.0030	1.0128 ± 0.0024	28.31	28.42	0.11	0.39
LL2.2	0.2391 ± 0.0064	1.0065 ± 0.0007	29.50	29.61	0.11	0.37
GJ1.3	0.2525 ± 0.0048	0.9998 ± 0.0010	31.70	31.79	0.09	0.28
LS1.2	0.2549 ± 0.0044	0.9823 ± 0.0007	32.70	32.84	0.14	0.43
LJ2	0.2738 ± 0.0022	0.9942 ± 0.0010	35.04	35.19	0.15	0.43
LT1.2	0.2927 ± 0.0100	1.0163 ± 0.0023	37.00	37.06	0.06	0.16
LB4.2	0.3481 ± 0.0385	1.0080 ± 0.0042	46.00	46.23	0.23	0.50
LJ1	0.3006 ± 0.0018	0.9839 ± 0.0014	39.69	39.86	0.17	0.43
LT2.3	0.3177 ± 0.0055	1.0156 ± 0.0011	40.80	40.92	0.12	0.29

Tabla 4.2: Cocientes de actividades empleados para calcular las edades, edad obtenida en el artículo, edad calculada con el método propuesto, la diferencia y el error relativo de ambos resultados para cada una de las muestras analizadas.

Como se puede observar, a excepción de un resultado todos los errores relativos están por debajo del 1 %. Bien es cierto que la precisión no es tan alta como la que se obtuvo en el apartado 3.3.1 ya que el error relativo medio que se obtiene es 0.394 % mientras que el que se obtuvo en dicho apartado fue 0.134 %, aproximadamente una tercera parte. Pero sí que es adecuada por lo que no es descabellado afirmar que el método o camino empleado es correcto pero quizás se haya incluido alguna modificación en la aproximación de Hoffmann. Independientemente de ello, como se verá en el próximo apartado, una vez aplicada la estimación del margen de error tanto los resultados del artículo como los del método entran en el mismo rango por lo que se puede afirmar que el camino tomado es el adecuado.

4.1.2. Errores de las edades de las muestras

Para estimar el rango de error de las edades se emplean los dos métodos de propagación propuestos, expresiones 3.17 y 3.17, en el apartado 3.3.2 aplicando los errores en los cocientes de actividades de

$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Es necesario indicar que en el artículo se dan dos márgenes de error, el superior y el inferior. Los métodos que se han empleado para estimarlo no diferencian entre margen inferior y superior por lo que para poder realizar una comparación se ha tomado el error del artículo como la media de los dos márgenes provistos.

En la tabla 4.3 se muestra la edad, el error que da el artículo, el error que se obtiene con el primer método, el error relativo entre ambos, el error que se obtiene con el segundo método y el error relativo entre ambos para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	Edad ka	σ_{Articulo}	σ_{Metodo1}	Diferencia relativa de errores %	σ_{Metodo2}	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	17.87	0.28	0.31	10.7	0.282	0.71
LB2.3	20.00	1.00	1.09	9.0	1.030	3.00
LB3.3	24.90	2.90	3.08	6.2	3.004	3.58
GJ2.2	24.40	0.60	0.63	5	0.605	0.83
LB1.2	29.10	2.95	3.16	7.1	3.069	4.03
LL1.3	28.31	0.44	0.50	13.6	0.427	2.95
LL2.2	29.50	0.91	0.93	2.2	0.911	0.11
GJ1.3	31.70	0.69	0.74	7.2	0.702	1.74
LS1.2	32.70	0.66	0.69	4.5	0.662	0.30
LJ2	35.04	0.32	0.38	18.8	0.337	5.31
LT1.2	37.00	1.50	1.61	7.3	1.510	0.67
LB4.2	46.00	6.30	6.62	5.1	6.367	1.06
LJ1	39.69	0.30	0.36	20	0.297	1.00
LT2.3	40.80	0.83	0.92	10.8	0.860	3.61

Tabla 4.3: Edad obtenida en el artículo junto con su error, los errores estimados con los dos métodos propuestos y el error relativo de cada método para cada una de las muestras analizadas.

Realmente los dos métodos son bastante adecuados, al igual que ocurría en el apartado 3.3.2 el segundo ofrece mejores resultados situándose el máximo de error relativo del primer método en torno al 20 % en la muestra LJ2 y el máximo del segundo método en torno a 5 % en la misma muestra. Algo interesante es que los errores relativos que se obtienen al aplicar el segundo método con los valores de este artículo son en general menores a los que se obtuvieron en el apartado 3.3.2. La media del error relativo que se obtiene en este apartado es 2.06 % mientras que la que se obtuvo en el apartado 3.3.2 fue 4.59 %, más del doble.

4.1.3. Corrección detrítica de las edades

Como ya se adelantó en el inicio del capítulo, para corregir los cocientes de actividades únicamente se puede seguir el segundo método descrito en el apartado 3.6.1. A diferencia del valor tomado para la corrección en dicho apartado de la corteza terrestre de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.8$, en la zona de Indonesia se toma uno bastante inferior siendo en este caso de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.26$ pero manteniendo todos los isótopos correspondientes a la contaminación detrítica en equilibrio secular. Al aplicar el método queda como resultado la tabla 4.4 en la que se muestran los cocientes de actividades originales y corregidos de cada una de las muestras.

Muestra	$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}_C$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_C$
LL3.2	898.36	894.56	0.1525	0.1523	1.0067	1.006702
LB2.3	5283.25	5279.45	0.1624	0.1624	0.9812	0.981199
LB3.3	2135.73	2131.93	0.2004	0.2003	0.9799	0.979898
GJ2.2	250.50	246.70	0.1996	0.1988	0.9943	0.994294
LB1.2	1559.80	1555.99	0.2308	0.2307	0.9831	0.983097
LL1.3	521.10	517.30	0.2322	0.2318	1.0128	1.012806
LL2.2	556.25	552.45	0.2391	0.2387	1.0065	1.006503
GJ1.3	122.77	118.97	0.2525	0.2509	0.9998	0.999799
LS1.2	1271.09	1267.29	0.2549	0.2547	0.9823	0.982296
LJ2	1541.27	1537.47	0.2738	0.2737	0.9942	0.994199
LT1.2	2330.03	2326.23	0.2927	0.2926	1.0163	1.016302
LB4.2	51.71	47.91	0.3481	0.3448	1.0080	1.008040
LJ1	4903.53	4899.73	0.3006	0.3006	0.9839	0.983899
LT2.3	8954.99	8951.19	0.3177	0.3177	1.0156	1.015640

Tabla 4.4: Valores originales y modificados una vez aplicada la corrección detrítica de los cocientes de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de cada muestra analizada.

Observando la tabla se puede afirmar que el impacto que va a tener la corrección en las edades será pequeño ya que los cocientes de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ son muy elevados en prácticamente todas las muestras y además el valor tomado en la corrección también es menor al que se empleó en las cuevas Ibéricas. En la última columna ha sido necesario ampliar el número de decimales para poder observar alguna diferencia en los valores.

Con estos nuevos valores de concentraciones iniciales se recalculan las edades de las muestras aplicando el mismo método que en el Apartado 4.1.1 dando como resultado la tabla 4.5 en la que se muestra la edad original, la edad corregida en el artículo, la edad obtenida con el método, la diferencia y el error relativo entre ambas para cada una de las muestras analizadas.

Como se venía anticipando, debido a haber empleado los cocientes de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ en la corrección se llega a una serie de resultados algo diferentes de los que se dan en el artículo. Esto lleva a pensar que muy probablemente se hayan realizado más medidas o bien de las masas individuales de cada isótopo o bien de otros cocientes de actividades que hagan posible obtener las edades siguiendo otros caminos. El haber empleado los cocientes $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ produce un incremento del error relativo medio respecto al artículo de las cuevas ibéricas siendo la media de un 0.97 % de error en este artículo al aplicar el método y de 0.15 % en el de las cuevas Ibéricas, casi 7 veces menor.

Muestra	Edad _{Art} ka	Edad _{ArtCorregida} ka	Edad _{CalcCorregida} ka	Diferencia ka	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	17.87	17.77	17.90	0.13	0.73
LB2.3	20.00	19.70	19.76	0.06	0.30
LB3.3	24.90	24.90	24.99	0.09	0.36
GJ2.2	24.40	24.00	24.36	0.36	1.5
LB1.2	29.10	29.10	29.22	0.12	0.41
LL1.3	28.31	28.10	28.37	0.27	0.96
LL2.2	29.50	29.30	29.56	0.26	0.89
GJ1.3	31.70	30.90	31.55	0.65	2.10
LS1.2	32.70	32.60	32.81	0.21	0.64
LJ2	35.04	34.98	35.17	0.19	0.54
LT1.2	37.00	36.90	37.04	0.14	0.38
LB4.2	46.00	44.00	45.68	1.68	3.82
LJ1	39.69	39.67	39.85	0.18	0.45
LT2.3	40.80	40.70	40.92	0.22	0.54

Tabla 4.5: Edad original y corregida obtenidas en el artículo, edad corregida calculada con el método propuesto, la diferencia y el error relativo de ambos resultados para cada una de las muestras analizadas

Con los valores iniciales y corregidos de las edades se realiza una comparativa para ver la magnitud de la variación que experimentan dichos valores una vez aplicada la corrección. Para ello en la Tabla 4.6 se muestra la edad original, la edad corregida, la diferencia entre ambas y el porcentaje de variación para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	Edad _{Calculada} ka	Edad _{CalculadaCorregida} ka	Diferencia ka	Variacion %
LL3.2	17.93	17.90	0.03	0.17
LB2.3	19.77	19.76	0.01	0.05
LB3.3	25.00	24.99	0.01	0.04
GJ2.2	24.47	24.36	0.11	0.45
LB1.2	29.24	29.22	0.02	0.07
LL1.3	28.42	28.37	0.05	0.18
LL2.2	29.61	29.56	0.05	0.17
GJ1.3	31.79	31.55	0.24	0.75
LS1.2	32.84	32.81	0.03	0.09
LJ2	35.19	35.17	0.02	0.06
LT1.2	37.06	37.04	0.02	0.05
LB4.2	46.23	45.68	0.45	0.97
LJ1	39.86	39.85	0.01	0.03
LT2.3	40.92	40.91	0.01	0.02

Tabla 4.6: Valores de las edades de las muestras obtenidos en el apartado 4.1.1 empleando el método propuesto, los valores obtenidos una vez aplicada la corrección siguiendo el segundo camino, la diferencia entre ambas columnas y el porcentaje de variación.

Como ya se predijo, debido a los elevados valores de los cocientes de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ de las muestras, la contaminación de detritos es bastante pequeña salvo en algunas muestras como

GJ2.2, GJ1.3 o LB4.2 haciendo que la variación entre los valores calculados en el Apartado 4.1.1 y los corregidos sea de media realmente baja. En este artículo se obtiene que el porcentaje medio de variación una vez aplicada la corrección es 0.22 % mientras en el artículo de las cuevas Ibéricas se obtuvo de media 3.37 %, unas 15 veces mayor.

4.1.4. Corrección detrítica de los errores de las edades

Para estimar los errores en las edades una vez aplicada la corrección detrítica se aplica el mismo método ya explicado en el punto 3.6.2 en el que aplicando las propagaciones de errores de las ecuaciones 3.17 y 3.18 se corrigen los errores de las mediciones de los cocientes de actividades $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que son los que se necesitan para estimar el error. Como resultado se obtiene la Tabla 4.7 en la que se muestran los errores en los cocientes de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ originales y corregidos de cada una de las muestras analizadas.

Muestra	$\sigma_{^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}}$	$\sigma_{^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}}_C$	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$	$\sigma_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}_C$
LL3.2	0.0022	0.0036	0.0014	0.0181
LB2.3	0.0077	0.0080	0.0027	0.0134
LB3.3	0.0214	0.0223	0.0025	0.0311
GJ2.2	0.0044	0.0097	0.0009	0.0419
LB1.2	0.0211	0.0225	0.0025	0.0338
LL1.3	0.0030	0.0061	0.0024	0.0227
LL2.2	0.0064	0.0098	0.0007	0.0313
GJ1.3	0.0048	0.0154	0.0010	0.0562
LS1.2	0.0044	0.0061	0.0007	0.0162
LJ2	0.0022	0.0036	0.0010	0.0102
LT1.2	0.0100	0.0112	0.0023	0.0176
LB4.2	0.0385	0.0827	0.0042	0.2140
LJ1	0.0018	0.0023	0.0014	0.0051
LT2.3	0.0055	0.0058	0.0011	0.0064

Tabla 4.7: Errores en los cocientes de actividades $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ originales y corregidos de cada una de las muestras analizadas.

Todos los errores en los cocientes han aumentado especialmente los de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que de media han aumentado unas 10 veces su valor. En el caso del cociente $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ la corrección no hace variar los valores demasiado salvo en el caso de algunas muestras más contaminadas como la LB1.2 en la que dicho cociente aumenta unas 2 veces su valor y el cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ llega a aumentar unas 50 veces. Esta tabla sirve de indicativo para hacernos una idea de que impacto va a tener en los errores de las edades.

Para obtener los errores en las edades se aplica la propagación de errores empleada en los Puntos 3.3.2 y 4.1.2 dando como resultado la Tabla 4.8 en la que se muestra la edad corregida, el error del artículo, el error que se obtiene con el primer método, el error relativo de ambos, el error que se obtiene con el segundo método y el error relativo de ambos para cada una de las muestras analizadas. Al igual que ocurría en el Punto 4.1.2, en el artículo se da el margen de error superior e inferior, dado que el método que aplicamos no distingue estos márgenes en la tabla se muestra como error del artículo la media de los dos márgenes.

Muestra	Edad ka	$\sigma_{Articulo}$ ka	$\sigma_{Metodo1}$ ka	Diferencia relativa de errores %	$\sigma_{Metodo2}$ ka	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	17.77	0.42	0.81	92.9	0.58	38.1
LB2.3	19.70	1.00	1.37	37.0	1.11	11.0
LB3.3	24.90	3.05	4.06	33.1	3.27	7.2
GJ2.2	24.00	1.10	2.52	129.1	1.78	61.3
LB1.2	29.10	3.15	4.48	42.2	3.49	10.8
LL1.3	28.10	0.67	1.60	138.8	1.13	68.7
LL2.2	29.30	1.15	2.50	117.4	1.78	54.8
GJ1.3	30.90	1.75	4.39	150.9	3.10	77.1
LS1.2	32.60	0.76	1.58	107.9	1.13	48.7
LJ2	34.98	0.41	0.99	131.8	0.70	70.7
LT1.2	36.90	1.55	2.49	60.6	1.87	20.6
LB4.2	44.00	8.70	26.37	206.6	14.66	68.5
LJ1	39.67	0.32	0.64	100.0	0.46	43.8
LT2.3	40.70	0.86	1.24	44.2	0.97	12.8

Tabla 4.8: Edad corregida, error que se da en el artículo, el error que se obtiene con el primer método, el error relativo de ambos, el error que se obtiene con el segundo método y el error relativo de ambos para cada una de las muestras analizadas.

Al igual que en todos los casos anteriores el segundo método da resultados mucho mas acertados. Para este caso, de media cada error relativo del primer método se reduce a la mitad cuando se aplica el segundo método. Como comparativa y para observar el impacto que tiene la corrección en los errores de las edades en la tabla 4.9 se muestra el error de la edad obtenido inicialmente en el Apartado 4.1.1, el error que se obtiene una vez aplicada la corrección con el segundo método, la diferencia y el error relativo de ambos valores para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	$\sigma_{Metodo2}$ ka	$\sigma_{Metodo2Corregido}$ ka	Diferencia	Variacion %
LL3.2	0.28	0.58	0.30	107.1
LB2.3	1.03	1.11	0.08	7.8
LB3.3	3.00	3.27	0.27	9.0
GJ2.2	0.61	1.78	1.17	191.8
LB1.2	3.07	3.49	0.42	13.7
LL1.3	0.43	1.13	0.70	162.8
LL2.2	0.91	1.78	0.87	95.6
GJ1.3	0.70	3.10	2.40	342.9
LS1.2	0.66	1.13	0.47	71.2
LJ2	0.34	0.70	0.36	105.9
LT1.2	1.51	1.87	0.36	23.8
LB4.2	6.37	14.66	8.29	130.1
LJ1	0.30	0.46	0.16	53.3
LT2.3	0.86	0.97	0.11	12.8

Tabla 4.9: Error de la edad obtenido inicialmente en el Punto 4.1.1, el error que se obtiene una vez aplicada la corrección con el segundo método, la diferencia y el error relativo de ambos valores para cada una de las muestras analizadas.

4.2. Cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

En este apartado se va a obtener el cociente de actividades inicial de cada una de las muestras analizadas junto con sus respectivos errores siguiendo los mismos métodos que se expusieron en los Apartados 3.4 y 3.5. A diferencia del caso de las cuevas Ibéricas, en este artículo no se dan resultados de la corrección del cociente de actividades inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ni de los errores en dicha corrección por lo que esos apartados se han omitido.

4.2.1. Obtención del cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Para obtener los cocientes de actividades iniciales se aplica el método de prueba y error en el que se toma un gran número de concentraciones iniciales de los isótopos ^{234}U y ^{238}U para probar. Para cada combinación posible se hacen evolucionar las ecuaciones de Bateman hasta un valor de tiempo igual al de la edad de la muestra. Para ese tiempo se calcula el valor del cociente de actividades $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y se compara con el medido para obtener la diferencia entre ambos resultados. El método finalmente se queda con la combinación que da el menor valor de diferencia.

Aplicando el método se obtiene como resultado la Tabla 4.10 en la que se muestra la edad, el cociente de actividades inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que se da en el artículo, el que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambos resultados para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	Edad ka	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArticulo}}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniMetodo}}$	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	17.87	1.0070	1.007046	0.000046	0.0046
LB2.3	20.00	0.9801	0.980118	0.000018	0.0018
LB3.3	24.90	0.9784	0.978427	0.000027	0.0028
GJ2.2	24.40	0.9939	0.993888	0.000012	0.0012
LB1.2	29.10	0.9817	0.981640	0.000060	0.0061
LL1.3	28.31	1.0138	1.013866	0.000066	0.0065
LL2.2	29.50	1.0070	1.007063	0.000063	0.0063
GJ1.3	31.70	0.9998	0.999776	0.000024	0.0024
LS1.2	32.70	0.9806	0.980571	0.000029	0.0030
LJ2	35.04	0.9935	0.993588	0.000088	0.0089
LT1.2	37.00	1.0181	1.018094	0.000006	0.0059
LB4.2	46.00	1.0091	1.009109	0.000009	0.0009
LJ1	39.69	0.9820	0.981975	0.000025	0.0025
LT2.3	40.80	1.0175	1.017507	0.000007	0.0007

Tabla 4.10: Edad, concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, la que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambas para cada una de las muestras.

Al igual que ocurría en el Apartado 3.4 los resultados que se obtienen son fantásticos dando en todos los casos un error relativo inferior al 0.01 %. Un error prácticamente despreciable que podría asociarse al redondeo del resultado.

El resultado es tan bueno como el que se obtuvo en el Apartado 3.4. Para este caso se obtiene un error relativo medio de 0.0038 % y el obtenido en el Apartado 3.4 es de 0.0037 %. Resultados prácticamente idénticos que confirman el acierto y buen funcionamiento del método propuesto.

4.2.2. Error en el cociente inicial de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Los errores en los cocientes de actividades iniciales de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se obtiene aplicando el método explicado en el Apartado 3.5. En dicho apartado se observó que las combinaciones que al evolucionar en Bateman dan un resultado del cociente $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ que entra dentro del margen de error forman un paralelepípedo en el que solo hay que calcular los valores de dos de las esquinas para estimar el error. Aplicando el método se obtiene los resultados de la Tabla 4.11 en la que se muestra la edad, concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, error en la concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, el error que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambas para cada una de las muestras.

Muestra	Edad ka	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{IniArticulo}}$	σ_{Articulo}	σ_{Metodo}	Diferencia	Diferencia relativa de errores %
LL3.2	17.87	1.0070	0.0014	0.001478	0.000078	5.57
LB2.3	20.00	0.9801	0.0028	0.002802	0.000002	0.07
LB3.3	24.90	0.9784	0.0026	0.002494	0.000106	0.41
GJ2.2	24.40	0.9939	0.0009	0.000954	0.000054	6.00
LB1.2	29.10	0.9817	0.0028	0.002564	0.000236	8.43
LL1.3	28.31	1.0138	0.0025	0.002615	0.000115	0.46
LL2.2	29.50	1.0070	0.0008	0.000780	0.000020	2.50
GJ1.3	31.70	0.9998	0.0011	0.001093	0.000007	0.64
LS1.2	32.70	0.9806	0.0007	0.000731	0.000031	4.43
LJ2	35.04	0.9935	0.0011	0.001098	0.000002	0.18
LT1.2	37.00	1.0181	0.0025	0.002625	0.000125	5.00
LB4.2	46.00	1.0091	0.0046	0.004947	0.000347	7.54
LJ1	39.69	0.9820	0.0015	0.001552	0.000052	1.67
LT2.3	40.80	1.0175	0.0013	0.001275	0.000025	1.92

Tabla 4.11: Edad, concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, error en la concentración inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del artículo, el error que se obtiene con el método, la diferencia y el error relativo entre ambas para cada una de las muestras.

El resultado que da el método es muy preciso mejorando mucho el resultado que se obtuvo con las muestras de las cuevas ibéricas. Para estas muestras el error relativo medio que se obtiene es de 3.2 %, muy inferior al 12.65 % obtenido con las de las cuevas Ibéricas. Analizando los datos de cada tabla se puede afirmar que el orden de magnitud de los errores es el mismo en ambos casos y aumenta de acuerdo con el valor del cociente de actividades iniciales. Dado que ambos conjuntos de errores siguen el mismo comportamiento pero, en el caso de las muestras de las cuevas de Indonesia en las que las cocientes de actividades iniciales son más pequeños, se obtienen mejores resultados pudiendo así afirmar que es un método que cuanto menor es el cociente de actividades y, por lo tanto cuanto menor es el error asociado mejores resultados otorga el método.

Capítulo 5

Conclusiones

Se han comprobado las dataciones de muestras de carbonatos depositadas sobre los pigmentos de pinturas prehistóricas pertenecientes a cuevas situadas en dos regiones muy distintas, la península Ibérica e Indonesia, mediante el método de datación Uranio-Torio para así probar su eficacia y demostrar la base teórica sobre la que se sustenta.

Se ha demostrado y comprendido el método partiendo desde la base de la radiofísica. A partir de primeros principios como el decaimiento radiactivo, las cadenas de isótopos radiactivos o el equilibrio secular ha sido posible. ha sido posible simplificar las ecuaciones de Bateman para así obtener la aproximación de Hoffmann que permite datar muestras a partir de mediciones de cocientes de actividades de ciertos isótopos en la actualidad. En último lugar, a partir de la geoquímica del Uranio y el Thorio ha sido posible entender la importancia de la corrección detrítica y como aplicarla en muestras de carbonatos.

A partir de las expresiones y conocimientos obtenidos desarrollando el método teóricamente se han logrado reproducir los resultados de los artículos de las cuevas prehistóricas programando métodos gráficos y numéricos. Los resultados que se han buscado reproducir de cada artículo han sido las edades y sus errores, los cocientes de actividades iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y su error y todos los resultados previos una vez aplicada la corrección detrítica. En la Tabla 5.1 se muestra el porcentaje medio de variación o error relativo cometido con los métodos planteados respecto a los resultados de cada punto de interés de los artículos estudiados.

Observando la tabla se pueden obtener tres conclusiones principalmente:

- La más importante es que el desarrollo y comprensión del método ha sido un éxito. Tanto en el caso de las cuevas Ibéricas como Indonesias se ha logrado reproducir los resultados de los artículos con una media de variación inferior al 0.1 % en la mayoría de los casos pudiendo así asociar dicha variación al redondeo matemático.
- La utilización del cociente de actividades $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ en la corrección detrítica conlleva necesariamente un incremento en el error en el cálculo confirmando así la hipótesis de que es el dato que se mide con menor precisión.
- El método de propagación de errores planteado para las edades es adecuado en algunos cálculos pero no en todos. Es un método más generoso que la propagación con métodos de Monte-Carlo que se emplea en los artículos que puede ser válido solo en ciertas situaciones como ocurre en el cálculo de los errores de las edades donde da resultados inferiores al 5 % de variación.

El método claramente empeora una vez que se introduce el error de la corrección detrítica llegando a dar variaciones medias cercanas al 40 %.

- A la hora de obtener los errores asociados a las cocientes de actividades iniciales ocurre algo similar. El método y la base planteados son incuestionables pero tiene un problema principal y es que las dimensiones del paralelepípedo que engloba todo el margen de error dependen exclusivamente de los errores en los cocientes de actividades en el presente que, si bien funciona bastante bien para estimar los errores originales, una vez que se introduce la corrección detrítica el error se dispara alcanzando una variación media del 400 % que supone en muchos casos una diferencia respecto al error original de un orden de magnitud.

Resultado reproducido	Variación media cuevas Ibéricas %	Variación media cuevas Indonesias %
Edades	0.134	0.424
Errores en las edades (Método 2)	4.595	2.064
Cocientes de actividades iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.004	0.004
Errores en los cocientes de actividades iniciales $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	12.650	3.201
Edades Corregidas	0.149	0.973
Errores en las edades corregidas (Método 2)	39.328	42.43
Cocientes de actividades iniciales corregidas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.005	X
Errores en los cocientes de actividades iniciales corregidos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	428.886	X

Tabla 5.1: Porcentaje medio de variación o error relativo cometido con los métodos planteados respecto a los resultados de cada punto de interés de los artículos estudiados.

Dejando a un lado todos los datos obtenidos me gustaría concluir el trabajo con una pequeña reflexión acerca del método. El método de datación Uranio-Thorio es un avance científico muy importante que no solo puede aportar mucho al conocimiento a la física sino a la historia del mundo que nos rodea. Los isótopos radiactivos de periodo de decaimiento de larga duración como el caso del ^{238}U son muy duraderos y sirven como cronómetro de la historia dando una fiabilidad muy alta. Hay que recordar que las medidas de la cantidad y actividad de los diferentes isótopos se realizan empleando espectroscopia de masas que permite mediar cantidades de nanogramos o incluso picogramos con una gran precisión. El gran reto que tiene el método por delante y que pienso que será el objeto de estudio en los próximos es refinar las correcciones que se deben aplicar

para lograr un resultado más fiable. Aún así en el punto que está en la actualidad resulta casi milagroso poder calcular edades con un precisión tan alta haciendo del método una herramienta que es muy valiosa en el presente y que sin duda lo será también en el futuro.

Bibliografía

- [1] Hoffmann, D., Standish, C., García-Diez, M., Pettitt, P., Milton, J., Zilhão, J., Alcolea-González, J., Cantalejo-Duarte, P., Collado, H., de Balbín, R., Lorblanchet, M., Ramos-Muñoz, J., Weniger, G. and Pike, A., 2018. U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art. *Science*, 359(6378), pp.912-915.
- [2] H. Breuil, H. Obermaier, H. Alcalde del Río, La Pasiega à Puente Viesgo (Santander, Espagne) (Institut de Paléontologie Humaine, 1913).
- [3] Aubert, M., Brumm, A., Ramli, M., Sutikna, T., Saptomo, E., Hakim, B., Morwood, M., van den Bergh, G., Kinsley, L. and Dosseto, A., 2014. Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature*, 514(7521), pp.223-227.
- [4] Pubs.usgs.gov. 2021. uranium. [online] Available at: <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/uranium.htm> [Accessed 29 July 2021].
- [5] Faure, G., 1986. Principles of isotope geology. 2nd ed. New York: Wiley, pp.38-45, 283-285.
- [6] McNaughton, N., 1999. SHRIMP Uranium-Lead Dating of Diagenetic Xenotime in Siliciclastic Sedimentary Rocks. *Science*, 285(5424), pp.78-80.
- [7] Mepas.pnnl.gov. 2021. 3.0 Computational Techniques. [online] Available at: https://mepas.pnnl.gov/mepas/formulations/surface_water/3.0/sw3.html.
- [8] A. F. Jaffey, K. F. Flynn, L. E. Glendenin, W. C. Bentley, A. M. Essling, Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phys. Rev. C* 4, 1889-1906 (1971). doi:10.1103/PhysRevC.4.1889
- [9] H. Cheng, R. L. Edwards, J. Hoff, C. D. Gallup, D. A. Richards, Y. Asmerom, The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem. Geol.* 169, 17–33 (2000). doi:10.1016/S0009-2541(99)00157-6
- [10] Fensterer, C., Scholz, D., Hoffmann, D., Mangini, A. and Pajón, J., 2010. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of a late Holocene low uranium speleothem from Cuba. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 9, p.012015.
- [11] D. L. Hoffmann, A. W. G. Pike, M. García-Diez, P. B. Pettitt, J. Zilhão, Methods for U-series dating of CaCO_3 crusts associated with Palaeolithic cave art and application to Iberian sites. *Quat. Geochronol.* 36, 104–119 (2016). doi:10.1016/j.quageo.2016.07.004.
- [12] D. L. Hoffmann, J. Prytulak, D. A. Richards, T. Elliott, C. D. Coath, P. L. Smart, D. Scholz, Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 264, 97–109 (2007). doi:10.1016/j.ijms.2007.03.020.

- [13] K. Mathew, P. Mason, A. Voeks, U. Narayanan, Uranium isotope abundance ratios in natural uranium metal certified reference material 112-A. *Int. J. Mass Spectrom.* 315, 8–14 (2012). doi:[10.1016/j.ijms.2012.02.005](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.02.005)
- [14] S. Richter, A. Alonso, W. D. Bolle, H. Kühn, A. Verbruggen, R. Wellum, P. D. P. Taylor, Re-certification of a series of uranium isotope reference materials: IRMM-183, IRMM-184, IRMM-185, IRMM-186 and IRMM-187. *Int. J. Mass Spectrom.* 247, 37–39 (2005). doi:[10.1016/j.ijms.2005.07.008](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.07.008)
- [15] S. Richter et al., “REIMEP 18: Inter-laboratory comparison for the measurement of uranium isotopic ratios in nitric acid solution” (Institute for Reference Materials and Measurements, 2006).
- [16] K. W. W. Sims, J. B. Gill, A. Dosseto, D. L. Hoffmann, C. C. Lundstrom, R. W. Williams, L. Ball, D. Tollstrup, S. Turner, J. Prytulak, J. J. G. Glessner, J. J. Standish, T. Elliott, An inter-laboratory assessment of the thorium isotopic composition of synthetic and rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 32, 65–91 (2008). doi:[10.1111/j.1751-908X.2008.00870.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00870.x)
- [17] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A. M. Essling, D. Graczyk, Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 266, 25–37 (1992). doi:[10.1016/0003-2670\(92\)85276-C](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85276-C)
- [18] D. L. Hoffmann, D. A. Richards, T. R. Elliott, P. L. Smart, C. D. Coath, C. J. Hawkesworth, Characterisation of secondary electron multiplier nonlinearity using MC-ICPMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 244, 97–108 (2005). doi:[10.1016/j.ijms.2005.05.003](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.05.003)
- [19] Beltran, C., 2021. Métodos Numéricos. [ebook] Santander: Universidad de Cantabria, pp.75-79. Available at: <https://ocw.unican.es/pluginfile.php/2926/course/section/2766/Capitulo1.pdf>.
- [20] Ovaskainen, R., 1999. THE DETERMINATION OF MINOR ISOTOPE ABUNDANCES IN NATURALLY OCCURRING URANIUM MATERIALS. Report Series in Radiochemistry 12/1999, [online] p.18. Available at: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/30/047/30047640.pdf?r=1&r=1

Apéndice A. Sobre la corrección detrítica en el cálculo de la edad

Partimos de los valores medidos de las actividades relativas de ^{234}U y de ^{230}Th , x e y , dados por:

$$x = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{234}\text{U}_C + ^{234}\text{U}_D}{^{238}\text{U}_C + ^{238}\text{U}_D} = \frac{^{234}\text{U}_C}{^{238}\text{U}_C} \left(\frac{1 + \frac{^{234}\text{U}_D}{^{234}\text{U}_C}}{1 + \frac{^{238}\text{U}_D}{^{238}\text{U}_C}} \right) = x_C \left(\frac{1 + \frac{U_D}{^{234}\text{U}_C}}{1 + \frac{U_D}{^{238}\text{U}_C}} \right) = x_C \left(\frac{1 + s}{1 + \tau} \right) \quad (\text{A1})$$

$$y = \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{230}\text{Th}_C + ^{230}\text{Th}_D}{^{238}\text{U}_C + ^{238}\text{U}_D} = \frac{^{230}\text{Th}_C}{^{238}\text{U}_C} \left(\frac{1 + \frac{^{230}\text{Th}_D}{^{230}\text{Th}_C}}{1 + \frac{^{238}\text{U}_D}{^{238}\text{U}_C}} \right) = y_C \left(\frac{1 + \frac{U_D}{^{230}\text{Th}_C}}{1 + \frac{U_D}{^{238}\text{U}_C}} \right) =$$

$$= y_C \left(\frac{1 + v}{1 + \tau} \right) \quad (\text{A2})$$

En las ecuaciones anteriores hemos separado la contribución detrítica a las actividades de todos los isótopos analizados, indicadas como $()_D$. Los valores x_C e y_C son las actividades corregidas necesarias para la datación, una vez descontado el efecto de los detritos. El objetivo es obtener estos valores:

$$x_C \equiv \frac{^{234}\text{U}_C}{^{238}\text{U}_C}; \quad y_C \equiv \frac{^{230}\text{Th}_C}{^{238}\text{U}_C} \quad (\text{A3})$$

Para obtener (A1) y (A2), se utiliza la hipótesis de que la aportación detrítica es en forma de todos los elementos de la cadena natural de ^{238}U y todos ellos en equilibrio secular, por lo tanto, hemos considerado que las actividades correspondientes a los detritos cumplen:

$$U_D \equiv ^{234}\text{U}_D = ^{230}\text{Th}_D = ^{238}\text{U}_D \quad (\text{A4})$$

El valor de U_D se determina asumiendo que, en los detritos, la actividad de ^{238}U relativa a la actividad del isótopo ^{232}Th viene dada por el valor promedio en la corteza terrestre, con un error del 50%, es decir

$$\frac{^{238}\text{U}_D}{^{232}\text{Th}} = 0.8 \pm 0.4; \quad U_D = ^{238}\text{U}_D = 0.8 \times ^{232}\text{Th} \quad (\text{A5})$$

Así, utilizando la proporción Th/U medida para cada muestra, $\chi \equiv \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$, tendremos para s, t y v de las ecuaciones (A1) y (A2):

$$s \equiv \frac{U_D}{^{234}\text{U}_C} = \frac{0.8 \ ^{232}\text{Th}}{^{234}\text{U}_C} = 0.8 \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}_C} = 0.8 \chi \frac{^{238}\text{U}_D + ^{238}\text{U}_C}{^{234}\text{U}_C} =$$

$$= 0.8 \chi \left(\frac{U_D}{^{234}\text{U}_C} + \frac{^{238}\text{U}_C}{^{234}\text{U}_C} \right) = 0.8 \chi \left(s + \frac{1}{x_C} \right) \rightarrow s = \frac{1}{x_C} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (\text{A6})$$

$$\tau \equiv \frac{U_D}{^{238}\text{U}_C} = 0.8 \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}_C} = 0.8 \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \frac{^{238}\text{U}}{^{238}\text{U}_C} = 0.8 \chi \frac{^{238}\text{U}_D + ^{238}\text{U}_C}{^{238}\text{U}_C} =$$

$$= 0.8 \chi \left(\frac{U_D}{^{238}\text{U}_C} + 1 \right) = 0.8 \chi (\tau + 1) \rightarrow \tau = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (\text{A7})$$

$$\begin{aligned}
v \equiv \frac{U_D}{^{230}\text{Th}_C} &= 0.8 \frac{^{232}\text{Th}}{^{230}\text{Th}_C} = 0.8 \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \frac{^{238}\text{U}}{^{230}\text{Th}_C} = 0.8 \chi \frac{^{238}\text{U}_D + ^{238}\text{U}_C}{^{230}\text{Th}_C} = \\
&= 0.8 \chi \left(\frac{U_D}{^{230}\text{Th}_C} + \frac{^{238}\text{U}_C}{^{230}\text{Th}_C} \right) = 0.8 \chi \left(v + \frac{1}{y_C} \right) \rightarrow v = \frac{1}{y_C} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (A8)
\end{aligned}$$

donde hemos introducido $\varepsilon \equiv 0.8 \chi$, un valor que es menor que la unidad en las muestras analizadas. Utilizando los resultados (A6), (A7) y (A8) en las ecuaciones (A1) y (A2), es posible obtener las actividades relativas corregidas x_c e y_c que nos permiten una datación corregida por el efecto de los arrastres detríticos:

$$x_c = \frac{x - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (A9)$$

$$y_c = \frac{y - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (A10)$$

Las ecuaciones (A9) y (A10) tienen una interpretación clara. Teniendo en cuenta ε :

$$\varepsilon = 0.8 \times \chi = \frac{^{238}\text{U}_D}{^{232}\text{Th}} \times \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}_D}{^{238}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}_D}{^{238}\text{U}_D + ^{238}\text{U}_C} < 1 \quad (A11)$$

resulta que usando (A11) y las definiciones de x e y en (A1) y (A2), los valores corregidos de las ecuaciones (A9) y (A10) pueden obtenerse como

$$x_c = \frac{^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}_D}{^{238}\text{U} - ^{238}\text{U}_D} = \frac{^{234}\text{U} - U_D}{^{238}\text{U}_C} = \frac{^{234}\text{U} - ^{234}\text{U}_D}{^{238}\text{U}_C} = \frac{^{234}\text{U}_C}{^{238}\text{U}_C}$$

y un resultado análogo para y_c .

Es decir, las ecuaciones (A9) y (A10) son equivalentes a las definiciones de los valores corregidos x_c e y_c , pero tienen la ventaja, y la utilidad, de que se refieren a magnitudes realmente medidas en las muestras.

Finalmente, una propagación de errores estándar, partiendo de las expresiones (A9) y (A10), nos permite estimar las incertidumbres de x_c e y_c en términos de las experimentales:

$$\sigma_{x_c} = \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{(1 - \varepsilon)^2} + \frac{(x - 1)^2}{(1 - \varepsilon)^4} \sigma_\varepsilon^2} \quad (A12)$$

$$\sigma_{y_c} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2}{(1 - \varepsilon)^2} + \frac{(y - 1)^2}{(1 - \varepsilon)^4} \sigma_\varepsilon^2} \quad (A13)$$

Además, el error relativo de ε , de la ecuación (A11), resulta:

$$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{0.4}{0.8}\right)^2 + \frac{\sigma_\chi^2}{\chi^2}} > 50 \% \quad (A14)$$